

1906.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE.

N. 14.

ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. C. E. WIEDENMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 21. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 326. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RONTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 27. November 1906.)

Inhalt.

	Seite
1. Heinrich Willy Schmidt. Über den Zerfall von Radium <i>A</i> , <i>B</i> und <i>C</i> . Zweite Mitteilung	609
2. W. Einthoven. Weitere Mitteilungen über das Saitengalvanometer. Analyse der saitengalvanometrischen Kurven. Masse und Spannung des Quarzfadens und Widerstand gegen die Fadenbewegung. Zweiter Teil	665
3. F. Krüger. Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen	701
4. M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen	756
5. V. Hensen. Über den zur Unterhaltung von Tonschwingungen notwendigen Anstoß	781
6. Karl Fuchs. Über die van der Waalssche Formel	814
7. Karl Fuchs. Über den Wirkungsradius der Molekularkräfte	825
8. P. Drude †. Über elektrische Schwingungen	832
9. G. van Dijk. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers	845
10. J. Schniederjost. Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft	848

Die Redaktion der *Annalen* wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die *Annalen* bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Assistentenstelle.

Gesucht zum 1. IV. 1907 promovierter Physiker als zweiter Assistent am Physik. Inst. der Techn. Hochschule. Gefl. Offerten unter T. H. K. an J. A. Barth, Leipzig, Roßplatz 17.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 21.

1. Über den Zerfall von Radium *A*, *B* und *C*; von Heinrich Willy Schmidt.

Zweite Mitteilung.¹⁾

L Teil.

Versuchsanordnung und Ziel der Untersuchungen.

Unter gleicher Überschrift ist in einer früheren Mitteilung²⁾ nachgewiesen, daß die Umwandlung von Radium *B* in Radium *C* nicht strahlenlos ist, sondern daß dabei Strahlen ausgesandt werden, die nach ihrer Durchdringungsfähigkeit zwischen die α - und β -Strahlen des Radiums *C* einzureihen sind. Diese Untersuchungen sind unterdessen im Rutherford'schen Institut zu Montreal von Bronson³⁾, bestätigt worden. Außerdem hat ganz vor kurzem W. Duane³⁾ unabhängig vom Verfasser, durch die Selbstladung aktivierter Drähte auf das Vorhandensein von langsamen β -Strahlen bei der Umwandlung von Ra *B* in Ra *C* geschlossen. Der Zweck der jetzt vorliegenden Versuche war, über die Natur dieser Strahlen etwas Näheres zu erfahren. Vor allem sollte untersucht werden, wie diese Strahlen durch ein magnetisches Feld beeinflußt und nach welchen Gesetzen sie von Materie absorbiert werden. Die Ablenkungsversuche im Magnetfeld sind noch nicht zu Ende geführt. Dagegen sind die Versuche über die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. Sie erstrecken sich jedoch nicht nur auf die Ra *B*-Strahlen, sondern sind auf sämtliche Strahlen ausgedehnt worden, die von den schnell zerfallenden Umwandlungsprodukten des Radiums ausgesandt werden. Über diese Absorptionsversuche soll zunächst berichtet werden.

1) Erste Mitteilung: Physik. Zeitschr. 6. p. 897. 1905.

2) H. W. Bronson, Phil. Mag. (6) 12. p. 73. 1906.

3) W. Duane, Science 24. p. 48. 1906.

Benutzt wurde zum Messen der Strahlungswirkung ein in der Physik. Zeitschrift beschriebenes Blattelektrometer mit Ablesemikroskop.¹⁾ Das Zerstreuungsgefäß bestand aus einem zylindrischen Messingrohr von 7,2 cm Durchmesser und 7,5 cm Höhe, der Zerstreuungskörper aus einem Messingdraht von 0,5 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe.²⁾ Am Aluminiumblättchen war nach dem Vorgang von Kurz³⁾ als Ablesemarke ein dünner Quarzfaden angebracht. Die Empfindlichkeit des Elektroskopes war für die einzelnen Skalenteile in relativem Maße aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Blättchens (bez. Quarzfadens) bei konstantem Sättigungsstrom bestimmt; sie fiel in ziemlich regelmäßiger Weise im Verhältnis 1,12:1 vom Anfang zum Ende der Skala.⁴⁾ Geladen wurde das Elektroskop stets negativ, meist durch Anlegen einer Trockensäule an den Ladehebel, manchmal auch an gewitterschwülen Tagen, wenn die mir zur Verfügung stehenden Trockensäulen versagten, durch Berührung mit einer geriebenen Siegelackstange. Natürlich ist das Laden mit der Trockensäule vorzuziehen. Man hat es hier in der Hand, so hoch zu laden, daß das Blättchen am Anfang der Skala steht. Mit der Siegelackstange lädt man oft zu hoch. Gelingt es einem dann, durch nochmaliges Laden das Blättchen in das Gesichtsfeld zu bringen, so machen sich die dielektrischen Eigenschaften des Bernsteins bemerkbar: im Anfang strömt Elektrizität vom Dielektrikum auf den Blättchenträger zurück und verlangsamt die Wanderungsgeschwindigkeit des Blättchens.⁵⁾ Diese Störungen sind freilich sehr gering und machen sich nur bei ganz schwachen Sättigungsströmen (ca. 1 kleiner Skalenteil = ca. 0,3 Volt in 1') und kurze Zeit (ca. 5') nach dem Aufladen störend bemerkbar. Übrigens wurde das Elektroskop auch dann, wenn keine Messungen im Gang waren, so hoch aufgeladen, daß das Blättchen im Gesichtsfeld zu sehen war. Einesteils wurden dadurch

1) H. W. Schmidt, Physik. Zeitschr. 6. p. 561. 1905.

2) Schematische Zeichnung vgl. später Fig. 13.

3) K. Kurz, Physik. Zeitschr. 7. p. 375. 1906.

4) Über die Eichung von Blattelektrometern und das Messen damit vgl. H. W. Schmidt, Physik. Zeitschr. 7. p. 157. 1906.

5) Natürlich tritt das Umgekehrte ein, wenn ein ungeladenes Elektrometer plötzlich aufgeladen wird.

die dielektrischen Nachwirkungen direkt beim Beginn der Beobachtungen vermieden; dann konnte in bequemer Weise, z. B. des Nachts, die natürliche Zerstreuung geprüft werden. Die natürliche Zerstreuung war recht klein; sie betrug durchschnittlich einen kleinen Skalenteil in 20'. Von den gemachten Beobachtungen wurde sie stets in Abzug gebracht.

Die aktive Materie, deren Strahlen untersucht werden sollten, befand sich als unendlich dünne Schicht auf Kupfer- und Messingblechen oder auf Aluminiumfolie. Diese aktivierten Folien oder Bleche wurden an Stelle eines Deckels auf das Zerstreuungsgefäß aufgelegt mit oder ohne Zwischenschaltung der benutzten Filter. Die Filter bestanden in Aluminiumfolie von ca. 0,003 mm Dicke¹⁾ und Aluminiumblechen von 0,095; 0,507; 1,010 und 2,018 mm Dicke. Bei geringer Dicke der absorbierenden Schicht wurde als Strahlungsquelle ein aktiviertes dickes Blech verwandt; eventuell war nach der Aktivierung noch die eine Blechseite mit Schmirgelpapier von der anhaftenden aktiven Materie befreit. Meistens war jedoch diese Vorsicht unnötig, da als Strahlungsquelle nur die dem Elektroskop zugewandte Seite des Bleches in Betracht kam und die von der anderen Seite ausgehenden Strahlen durch die dicke Metallschicht selbst bis auf einen unmerklichen Rest absorbiert wurden. Bei größerer Dicke der absorbierenden Schicht war natürlich aktivierte Folie besser zu gebrauchen, weil die Absorption der Strahlen durch die dünne Folie selbst leicht in Rechnung zu ziehen war, und außerdem durch die größere Oberfläche der Folie stärkere Wirkung erzielt werden konnte. Bei Absorptionsmessungen bis zu 2 mm Dicke des absorbierenden Materiales lag das aktivierte Blech direkt auf dem Filter und dieser direkt auf dem Zerstreuungsgefäß. Bei größeren Dicken war das Zerstreuungsgefäß durch ein Aluminiumblech zugedeckt. Parallel zu diesem Aluminiumblech in ca. 2 cm Entfernung war in ein Stativ ein zweites Blech mit aktivierter Folie darauf festgeklemt. Zwischen beide Bleche konnten dann weitere Bleche eingeschoben werden, ohne daß die Entfernung der aktiven Materie vom Elektroskop geändert zu werden brauchte.

1) Vgl. darüber später das in Anschluß an Tab. 2 Gesagte.

Aus dieser Versuchsanordnung geht klar hervor, was wir eigentlich messen, nämlich die Ionisation, die das von einer aktivierten ebenen Fläche ausgehende Strahlenbündel mit oder ohne Zwischenschaltung von Filtern in dem beschriebenen Zerstreuungsgefäß hervorbringt. Diese Absorptionsmessungen haben einen ganz anderen Charakter wie Absorptionsmessungen bei optischen Versuchen. Gewöhnlich benutzt man hier Strahlen, welche die absorbierende Schicht alle in derselben Richtung durchsetzen. Bei unseren Versuchen haben wir es mit Strahlen von allen möglichen Richtungen zu tun, deren Weglänge in der Schicht zwischen weiten Grenzen schwankt. Und bei optischen Versuchen kann man direkt die Energie der Strahlung vor und nach dem Durchgang durch das absorbierende Medium bestimmen. Bei unseren Strahlungsversuchen messen wir nur die Ionisation, die im Zerstreuungsgefäß von den Strahlen hervorgerufen wird. Diese Ionisation ist höchstwahrscheinlich der Energie proportional, die den Strahlen beim Durchgang durch die Luft des Zerstreuungsgefäßes entzogen wird. Wie diese Energie aber mit der gesamten Energie der Strahlung zusammenhängt, darüber geben die hier vorliegenden Versuche keine Auskunft. Exakte Versuche über die gesamte Energie von Strahlen, die sich in Ionisationsenergie umsetzt, sind bisher bloß für die α -Strahlen gemacht worden (vgl. weiter unten); für β - und γ -Strahlen werden ähnliche Versuche nur mit sehr starken Radiumpräparaten Aussicht auf Erfolg bieten.

Die hier beschriebenen Absorptionsmessungen wurden dadurch erschwert, daß sich die untersuchte aktive Materie verhältnismäßig schnell umwandelt, wobei ihre Strahlungswirkung immer schwächer wird, und daß sie aus drei verschiedenen Radioelementen, Ra A, Ra B und Ra C, besteht, deren jeweils vorhandene Menge in ziemlich komplizierter Weise von der Aktivierungs- und Beobachtungszeit abhängt. (Unter „Aktivierungszeit“ Θ soll die Zeit verstanden sein, während der sich der aktivierte Körper im emanationshaltigen Gefäß befand, unter „Beobachtungszeit“ t die Zeit vom Schluß der Aktivierung an.) Da wir nun die Absorptionsgesetze für die Strahlen jedes der drei Radioelemente finden wollen, wird es uns darauf ankommen, aus dem radioaktiven Gemisch die

einzelnen Bestandteile zu isolieren. Das ist für alle drei Radioelemente möglich; nur nützt es uns bei *Ra A* und *Ra B* nicht viel, da aus diesen Elementen in sehr kurzer Zeit wieder eine andere radioaktive Substanz entsteht, wir also die von *Ra A* und *Ra B* ausgehende Strahlenwirkung nie rein bekommen. Anders ist es bei *Ra C*. Das hieraus entstehende *Ra D* zerfällt so langsam, daß seine Strahlwirkung, bez. die seiner Zerfallsprodukte, für unsere Versuche nicht in Betracht kommt. Da *Ra C* leicht zu isolieren ist und die Absorptionsmessungen damit keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten, soll über sie zunächst berichtet werden.

II. Teil.

Die von *Ra C* ausgehende α - und β -Strahlung.

Ra C wurde nach der v. Lerchschen Methode¹⁾ auf einem Kupferblech aus einer Induktionslösung niedergeschlagen. Die Induktionslösung wurde durch Kochen eines aktivierten Platindrahtes in Salzsäure gewonnen; der Platindraht war ca. 3 Std. lang auf -4000 Volt Spannung in einem großen Glasgefäß gehalten worden, auf dessen Boden ein Fläschchen mit der wässerigen Lösung eines radiumhaltigen Salzes stand.²⁾ Das Cu-Blech wurde rückseitig mit einer Siegellackschicht überzogen, damit sich *Ra C* nur auf der Vorderseite bilden konnte; es wurde genau nach der Vorschrift v. Lerchs erst ca. 40 Min. nach Schluß der Aktivierung in die abgekühlte Induktionslösung gebracht und darin ca. 10 Min. gelassen.

Die Messungen wurden so angestellt, daß während eines Beobachtungssatzes die Ionisation bei einer bestimmten Filterdicke als Normale angesehen und auf diesen Normalwert die Ionisation bei anderen Filterdicken bezogen wurde. Natürlich ließen sich die gefundenen Zertreuungen nicht direkt vergleichen, weil die aktivierten Körper ihre Aktivität ziemlich schnell verlieren. Deshalb wurden nach 3—6 Messungen jedes-

1) F. v. Lerch, Wien. Ber. 115. [IIa.] p. 197. 1906; Ann. d. Phys. 20. p. 345. 1906.

2) Das zu diesen Versuchen nötige ziemlich starke Radiumpräparat war mir leihweise von der Firma de Haën in Hannover-Seelze überlassen. Ich spreche der genannten Firma für ihr lebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

mal Kontrollbeobachtungen mit dem Normalfilter gemacht und für die dazwischen liegenden Zeiten die Zerstreuungswerte graphisch interpoliert. Diese Beobachtungs- und Rechnungsweise soll an einem Beispiel erläutert werden, bei dem als Normalfilter ein Aluminiumblech von 0,507 mm Dicke benutzt wurde. Mit der Beobachtung war gleich nach Ausfällen von Ra C begonnen worden.

Tabelle 1.

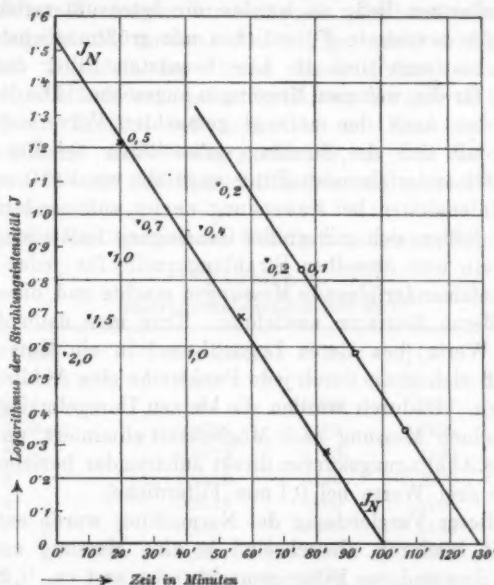
Abhängigkeit der Ra C-Strahlintensität J von Filterdicke d und Zeit t .

t	d	$\log J$	$\log J_N$	$\log \left(\frac{J}{J_N} \right)$	$\frac{100 J}{J_N}$
3' 30"	2,03	0,568	1,516	0,052-1	11,3
11 0	1,52	0,687	1,400	0,287-1	19,4
17 15	1,01	0,869	1,289	0,580-1	38,1
21 55	0,507		1,213	0	100
26 5	0,697	0,980	1,177	0,803-1	63,5
30 55	0,507		1,052	0	100
38 25	1,01	0,583	0,966	0,617-1	41,4
45 40	0,380	0,956	0,850	0,106	128
50 5	0,190	0,086	0,782	0,304	201
58 0	0,507		0,684	0	100
65 30	0,190	0,841	0,538	0,303	201
74 45	0,095	0,829	0,398	0,431	270
83 30	0,507		0,265	0	100
90 50	0,095	0,582	0,151	0,431	270
97 10	9 Blatt	1,754	0,050	1,704	5060
106 50	0,095	0,348	0,908-1	0,440	276
116 10	9 Blatt	1,491	0,754-1	1,737	5460

In der ersten Kolumne der Tab. 1 steht die Beobachtungszeit t , in der zweiten die benutzte Filterdicke d , in der dritten der Logarithmus¹⁾ der gemessenen Zerstreuung J in der vierten der Logarithmus der Zerstreuung J_N zur Zeit t bei Anwendung des Normalfilters und in der fünften die Differenz der Werte aus Kolumne 3 und 4, in der sechsten der Numerus dazu, mit 100 multipliziert. Wie die Werte der Kolumne 4 gewonnen wurden, geht aus Fig. 1 hervor, in der als Abszisse die Beobachtungszeit, als Ordinate der Logarithmus der Zer-

1) Wenn in dieser Arbeit kurz von „Logarithmus“ die Rede ist, soll immer der Briggsche Logarithmus verstanden sein.

streuung aufgetragen ist. Die liegenden Kreuze bezeichnen die experimentell bei Anwendung des Normalfilters gefundenen Werte; die ausgezogene Gerade, die unter Benutzung der bekannten Halbwertszeit von Ra C gezeichnet ist¹⁾, schließt sich diesen Punkten gut an und gibt uns für jede beliebige Zeit den



Absorptionsmessungen mit Ra C. J_N Abklingungskurve mit 0,5 mm-Blech als Filter.

Fig. 1.

Wert der Zerstreuung bei Anwendung des Normalfilters. Die bei Anwendung der übrigen Filter gefundenen Werte sind ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet. (Das war natürlich zu den Berechnungen nicht nötig; dazu genügte lediglich die Abklingungskurve J_N .)

Die beobachteten Strahlungsintensitäten schwankten in ganz außerordentlich weiten Grenzen — in den Extremfällen ungefähr 1:10000. Deshalb konnte ein einziges Blech nicht

1) Vgl. später p. 628 und 629.

als Normalfilter für sämtliche anderen Beobachtungen dienen. Denn die Genauigkeit zweier aufeinander zu beziehenden Messungen wird um so geringer, je größer der zu messende Intensitätsunterschied ist. Da sich die Empfindlichkeit des benutzten Blattelektrometers bei der gewählten Anwendung nicht herabsetzen ließ, so wurden die Intensitätsverhältnisse zunächst für bestimmte Filterdicken mit größtmöglicher Genauigkeit bestimmt und die hier benutzten Filter dann als Normalen für die weiteren Messungen angesehen. Die Normalfilter wurden nach den anfangs gemachten Vorversuchen so gewählt, daß sich die Strahlungsintensitäten bei Benutzung zweier aufeinanderfolgenden Filter ungefähr wie 1:10 verhielt.

Die Intensitäten bei Anwendung zweier aufeinanderfolgenden Filter ließen sich mit großer Genauigkeit feststellen, wenn man bei ein und derselben Strahlungsquelle für jeden Filter mehrere aufeinanderfolgende Messungen machte und diese über einen größeren Zeitraum ausdehnte. Trug man dann die gefundenen Werte (bez. deren Logarithmen) in ein Kurvenblatt ein, so ließ sich leicht durch jede Punktreihe eine Abklingungskurve legen. Dadurch wurden die kleinen Unregelmäßigkeiten jeder einzelnen Messung nach Möglichkeit eliminiert, und man konnte die Abklingungskurven direkt aufeinander beziehen (vgl. Fig. 1 die drei Werte bei 0,1 mm Filterdicke).

Bei dieser Vergleichung der Normalfilter wurde entweder einige Zeit hindurch abwechselnd je eine Messung mit dem einen und dem anderen Filter gemacht, oder erst ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem einen, dann ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem anderen ein fortlaufender Beobachtungssatz aufgenommen. Die letztere Methode gab im allgemeinen etwas bessere Resultate. Anfänglich, bei starker Aktivität, konnte man das dickere Blech benutzen, später, wenn die aktive Materie zum Teil verschwunden war, das dünnere. Auf diese Weise war es möglich, jedesmal im Elektrometer mit ungefähr gleich starken Sättigungsströmen zu arbeiten und deren Stärke so einzurichten, wie es für die Genauigkeit der Messungen am günstigsten war. Sehr schnelles und sehr langsames Blättchenwandern beeinträchtigen nämlich in gleicher Weise die Genauigkeit einer einzelnen Messung. Bei solchen Beobachtungssätzen konnten stets mehr wie zwei Filter miteinander verglichen werden.

Auf etwas mußte man bei den Messungen mit Ra C sehr achten. Bei der chemischen Gewinnung von Ra C ließ sich schwer vermeiden, den aktivierten Platindraht mit den Fingern zu berühren. Dadurch wurden diese stark aktiv, und die Bleche, die man anfaßte, wurden ebenfalls infiziert. Bei den anfänglichen Messungen waren deshalb manchmal falsche Resultate vorgetäuscht worden, die erst gar nicht erklärt werden konnten. Nachdem der Grund dieser Fehler erkannt war, wurden die Hände nach jeder Berührung des aktiven Materiales gewaschen. Freilich ließ sich selbst mit Sand und Seife die aktive Materie nicht völlig entfernen, so daß die als Filter benutzten Bleche der Vorsicht halber nie mehr direkt angefaßt wurden.

Die mit Ra C gefundenen Resultate gehen aus Tab. 2 hervor.

Tabelle 2.
Absorptionsmessungen mit Ra C.

Filter	d in mm	J_C	$(J_C)_\alpha$	$(J_C)_\beta$
0	0	10000	9900	77
1 Blatt	0,0036	9400	9200	76
2 "	0,0072	8100	8300	74
3 "	0,0110	6600	7000	73
4 "	0,0146	5800	5700	72
5 "	0,018	4600	4450	70
6 "	0,022	3400	3300	69
7 "	0,026	2300	2200	68
8 "	0,029	—	1450	67
9 "	0,033	900	840	65
10 "	0,036	550	460	64
11 "	0,040	190	120	63
12 "	0,044	86	14	62
13 "	0,047	61	0	61
14 "	0,051	60	0	60
1 Blech + 1 Blatt Folie	0,099	49,8	0	49,8
2 "	0,190	37,2	0	37,2
4 "	0,380	23,0	0	23,0
1 "	0,507	17,9	0	17,9
2 "	0,697	11,4	0	11,4
2 "	1,014	7,3	0	7,3
3 "	1,521	3,5	0	3,5
4 "	2,028	2,3	0	2,3

In der ersten Kolumne steht der benutzte Filter, in der zweiten die gesamte Dicke, in der dritten die gemessene, in der vierten die auf die α -, in der fünften die auf die β -Strahlen fallende Zerstreuung in relativem Maß.¹⁾ Die benutzten Normalfilter sind gesperrt gedruckt. Die mit ihnen gefundenen Werte bilden gewissermaßen das Gerippe der Tab. 2; sie sind zuerst berechnet, und die übrigen Werte sind auf sie bezogen. Meist sind die Werte als Mittel aus 3—4 Beobachtungen gefunden.

Die Messungen ließen sich mit dem zur Verfügung stehenden Radiumpräparat bloß bis zu einer Filterdicke von 2 mm ausdehnen. Bei größerer Dicke der durchstrahlten Schicht wurde die Intensität so gering, daß bei dem schnellen Abklingen der strahlenden Wirkung nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit beobachtet werden konnte.

Die Dicke der Aluminiumfolie sollte in der üblichen Weise durch Ausmessen der Oberfläche, durch Wägen und aus dem spezifischen Gewicht des Aluminiums (gleich 2,60) bestimmt werden. Dabei zeigte es sich, daß fast jede Folie eine andere Dicke hatte, obwohl nur Blätter aus ein und demselben Pack genommen wurden. Zu verwundern ist das ja schließlich nicht. Denn bei der geringen Dicke wird es kaum möglich sein, gleichartige Blätter herzustellen. Selbst jedes einzelne Blatt wird an verschiedenen Stellen verschieden dick sein. Man braucht nur ein derartiges Blatt gegen einen hellen Hintergrund zu halten, um sich zu überzeugen, wie ungleichmäßig kleine Löcher über die Fläche verteilt sind.

Es wurden dann zweimal je 15 Blatt desselben Packes zusammen gewogen und aus dem gefundenen Gewicht eine Durchschnittsdicke zu 0,0030 mm bestimmt. Nahm man jetzt diese 30 Blatt, die also einer Schichtdicke von 0,09 mm entsprachen, so absorbierte diese Schicht mehr als das Normalblech von 0,095 mm Dicke. Ich habe mich auf eine nähere Untersuchung der Frage nicht eingelassen, ob sich vielleicht geschlagenes Aluminium anders verhält als gewalztes. Denn Präzisionsmessungen mit einem derartig wenig definierten Material halte ich überhaupt für aussichtslos. Uns interessiert hier das Absorptionsgesetz für die in Frage kommenden

1) J_e für $d = 0$ ist willkürlich gleich 10000 gesetzt. Mit dieser Zahl sind alle übrigen Zahlen der Tab. 2 vergleichbar.

α -Strahlen; und das läßt sich auch bei Anwendung von Folie übersehen. Dagegen wurde direkt durch Absorptionsmessungen bestimmt, wieviel Blatt Folie dem Normalblech von 0,095 mm Dicke äquivalent sind. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die Zerstreuungswerte bei 26 Blatt Folie und 0,095 Blech auf derselben Abklingungskurve liegen.¹⁾ Die Foliendicke ist deshalb in Kolumne 2 der Tab. 2 zu $0,095 : 26 = 0,0365$ mm angenommen.

Die Resultate der Tab. 2 sind in Figg. 3 und 4 graphisch dargestellt.

Auffallend ist in Fig. 3 der Knick der Kurve bei einer Schichtdicke von 12 Blatt Folie (= 0,044 mm). Er erklärt sich

aus der von Bragg²⁾ gefundenen und von zahlreichen Beobachtern bestätigten Tatsache, daß sämtliche α -Teilchen eines bestimmten radioaktiven Prozesses in Luft denselben Ionisationsbereich („range“) haben und gleichweit in feste Materie eindringen. Bei einer bestimmten Foliendicke muß also ihre ionisierende Wirkung wie abgeschnitten sein.

Von der Absorption der β -Strahlen können wir aus Fig. 4 das aussagen, daß sie nicht nach den einfachen Absorptionsgesetzen der Optik vor sich geht. Würde nämlich die absorbierte Energie proportional sein der vorhandenen Energie, so würde auch bei unserer Versuchsanordnung die Abhängigkeit der Ionisationsenergie von der Filterdicke durch eine Exponentialfunktion

$$J_d = J_0 \cdot e^{-\tau d}$$

1) Der Vergleich der beiden Filter ist nicht mit Ra C, sondern mit einem auf die gewöhnliche Weise aktivierten Blech gemacht. — Daß mir irgend welche Fehler beim Zählen der Folieblätter untergelaufen sind (die übrigens sehr leicht vorkommen können; vgl. E. Rutherford, Phil. Mag. (6) 12. p. 134. 1906), halte ich für ausgeschlossen, da ich auf diesen Punkt sorgfältig acht gegeben habe.

2) W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) 8. p. 719. 1904; W. H. Bragg u. R. Kleeman, Phil. Mag. (6) 8. p. 726. 1904; 10. p. 318. 1905.

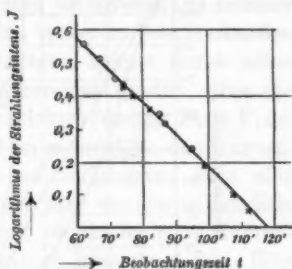
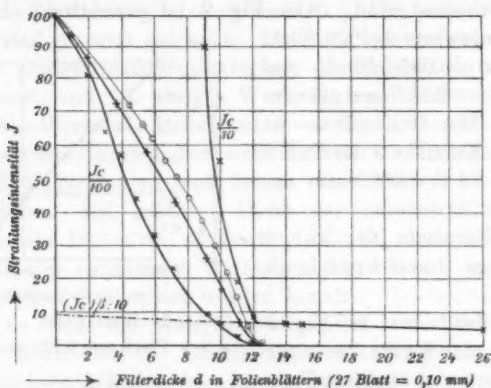


Fig. 2.

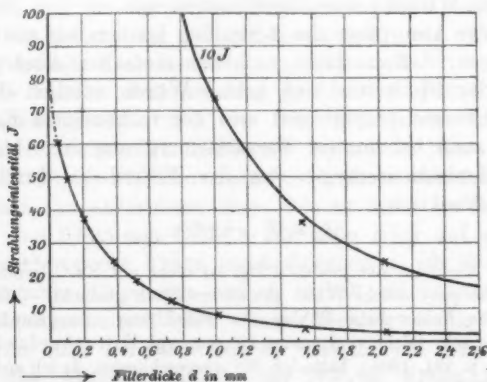
dargestellt sein, wo J_0 und J_d die Ionisationen bei den Filterdicken 0 und d und ν eine Konstante, den Absorptionskoeffizienten, bedeutet. Nun fällt unsere Kurve in Fig. 4



Absorptionsmessungen mit Ra C.

- × × × gefundene Werte.
- + + + berechnete Werte nach McClung.
- ○ ○ gefundene Werte von Bronson.
- - - extrapolierte β -Strahlkurve.

Fig. 3.



Absorptionsmessungen mit Ra C. × × × gefundene Werte.

Fig. 4.

weniger steil ab, als eine Exponentialkurve. Der Absorptionskoeffizient ist also nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Bei dicken Filtern wird demnach proportional viel weniger Energie absorbiert, als bei dünnen. — Den Absorptionskoeffizienten bei Anwendung dickerer Filter als 2 mm werden wir aus den später zu beschreibenden Versuchen bestimmen können. Dagegen konnte durch keine Variation der Versuchsbedingungen erreicht werden, über die β -Strahlwirkung bei geringen Filterdicken (wenige Blatt Folie) etwas Genaueres auszusagen. Wohl ist es möglich, den Kurvenzweig der Fig. 3 nach rückwärts zu verlängern; aber eine derartige Extrapolation ist stets mehr oder weniger willkürlich, da man gar keinen Anhalt dafür hat, ob das fehlende Kurvenstück auch wirklich so verläuft, wie es gezeichnet ist. Hier in Fig. 3 ist diese Extrapolation so durchgeführt, daß der Absorptionskoeffizient für geringe Filterdicken konstant den Wert erhält, den er bei 0,05 mm hat (vgl. später Fig. 15 und Tab. 8).

Um die α -Strahlwirkung allein zu bekommen, müssen wir die für geringe Filterdicke extrapolierte β -Strahlwirkung von den Werten der Tab. 2, Kolumne 3 in Abzug bringen. Da die β -Strahlwirkung nur einen geringen Bruchteil der Gesamtwirkung ausmacht, kommt es bei dieser Subtraktion sehr wenig darauf an, ob die Extrapolation genau den wirklichen Verhältnissen entsprechend durchgeführt war. Die dadurch entstehenden Fehler sind so gering, daß sie gegen die sonstigen Versuchsfehler gar nicht in Betracht kommen. Tatsächlich sieht man denn aus Fig. 3, daß die ausgezogene α -Strahlkurve nur wenig unterhalb der experimentell gefundenen Punkte liegt.¹⁾

Die eigentümliche Gestalt der α -Strahlkurve, erst schwach konkav nach unten, dann konkav nach oben, läßt sich erklären, wenn man von den Absorptionsmessungen der α -Strahlwirkung nach der von Bragg zuerst²⁾ angegebenen Methode ausgeht. Bragg maß die Ionisation i , die in einer bestimmten Entfernung s von der α -strahlenden Substanz innerhalb einer sehr dünnen Luftschicht h verursacht wird. Er fand, daß i mit zunehmender Entfernung s von der radioaktiven Substanz

1) Übrigens sind die in Kolumne 4 der Tab. 2 angegebenen Werte aus dieser Kurve interpoliert.

2) W. H. Bragg, l. c.

erst zunimmt, um dann von einer ganz bestimmten Stelle an sehr schnell auf Null herabzusinken. Dieses Gesetz übersieht man am besten, wenn man s als Abszisse und i als Ordinate in ein Kurvenblatt einträgt. Man kommt dann zu der Kurve a , wie sie in Fig. 5 nach den von Mc Clung¹⁾ gemachten Beob-

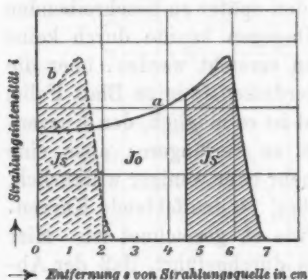


Fig. 5.

achtungen über die von Ra C ausgehenden α -Strahlen gezeichnet ist.²⁾ Wurden jetzt Aluminiumfilter über die radioaktive Substanz gelegt, so blieb die Gestalt der Kurve dieselbe, nur waren sämtliche Ordinaten um das gleiche Stück nach links verschoben; das Maximum der Ionisationswirkung lag jetzt in geringerer Entfernung von der Strahlungsquelle. Wie aus Fig. 5, Kurve b zu ersehen ist, kommt es also für die Strahlungswirkung auf dasselbe hinaus, ob die α -Teilchen durch Luft oder einen der Luftschicht äquivalenten Aluminiumschirm hindurchfliegen.

In Fig. 5 stellt (unter Festhaltung der eben gewählten Bezeichnungen) das Flächenstück, das durch die Kurve a und die Koordinatenachsen eingerahmt wird, die Gesamtionisation

$$J_0 = \frac{1}{h} \int_0^{\infty} i ds$$

dar, die durch die α -Strahlen in Luft bei direkter Wirkung, also ohne Anwendung von Filtern, erzeugt wird. Bei Anwendung eines Filters wird:

$$J_s = \frac{1}{h} \int_s^{\infty} i ds$$

1) R. K. Mc Clung, Phil. Mag. (6) 11. p. 131. 1906.

2) Nach dem Vorgang Braggs hat es sich eingebürgert, s als Ordinate und i als Abszisse zu wählen. Ich habe in Anlehnung an den sonst stets üblichen Gebrauch die unabhängige Variable s als Abszisse und die abhängige Variable i als Ordinate genommen.

die noch vorhandene Gesamtionisation der α -Strahlen, wobei s die dem aufgelegten Filter äquivalente Luftschicht bedeutet. Denn J_s (in Fig. 5 schraffiert) ist gleich dem von den Koordinatenachsen und der Kurve b umschlossenen Flächenstück.

Bei unseren hier beschriebenen Absorptionsmessungen messen wir ja gerade diese Gesamtionisation. Denn α -Teilchen, die senkrecht von der aktivierten Oberfläche wegfliegen, werden durch die 7,5 cm dicke Luftschicht völlig absorbiert; die schräg wegfliegenden α -Teilchen werden freilich teilweise durch die Wände des Zerstreuungsgefäßes aufgehalten und kommen dann für die Ionisation der Luft nicht in Betracht. Aber der Prozentsatz der aufgehaltenen α -Teilchen ist für die verschiedenen Filterdicken ungefähr gleich groß und kann deshalb bei unseren Relativmessungen außer acht gelassen werden.

Wertet man nun diese Integrale J_s aus Fig. 5 durch graphische Integration für verschiedene s aus, und trägt J_s als Ordinate, s als Abszisse in unser Kurvenblatt Fig. 3 ein, so bekommt man eine Kurve, die veranschaulicht, wie die Ionisationsenergie der α -Teilchen von dem bereits durchlaufenen Weg s abhängt. Dabei ist in Fig. 3 s mit $\frac{12,4}{6,8}$ Blatt Folie äquivalent gesetzt worden.¹⁾ Wir sehen, daß diese Kurve eine ähnliche Gestalt hat, wie die experimentell gefundene. Völlige Übereinstimmung ist bei den verschiedenen Versuchsanordnungen natürlich nicht zu erwarten, da Mc Clung mit einem annähernd parallelen α -Strahlenbündel arbeitete, während hier die α -Teilchen unter allen möglichen Winkeln von der aktivierten Fläche wegfliegen. Immerhin ist interessant, daß die berechnete Kurve dieselbe Gestalt hat, wie die gefundene: erst schwach konkav nach unten, dann konkav nach oben.²⁾

Und daß bei Versuchsanordnungen, die der von Mc Clung gewählten ähnlicher sind, tatsächlich eine viel bessere Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Kurven statthat, geht aus den Beobachtungen von Bronson hervor.

1) Die Zahl 12,4 ergibt sich durch Extrapolation aus Fig. 3, die Zahl 6,8 durch Extrapolation aus den Mc Clungschen Kurven. Beiden Zahlen haftet, wie allen extrapolierten Zahlen, eine gewisse Unsicherheit an.

2) Ist aus der in etwas zu kleinem Maßstab abgedruckten Figur schlecht zu ersehen.

Bronson¹⁾ maß die Gesamtionisation eines annähernd parallelen α -Strahlenbündels, nachdem die Teilchen nicht wie hier Aluminium, sondern eine außerhalb des Elektrometers befindliche Luftschicht durchflogen hatten. Die von ihm gefundene Ionisationskurve ist ebenfalls in Fig. 3 eingetragen. Sie kommt bei geeigneter Wahl des Abszissenmaßstabes beinahe völlig mit der nach den Mc Clung'schen Beobachtungen berechneten Kurve zur Deckung.²⁾

III. Teil.

Strahlungsintensität und Filterdicke bei Vorhandensein von Ra B und Ra C.

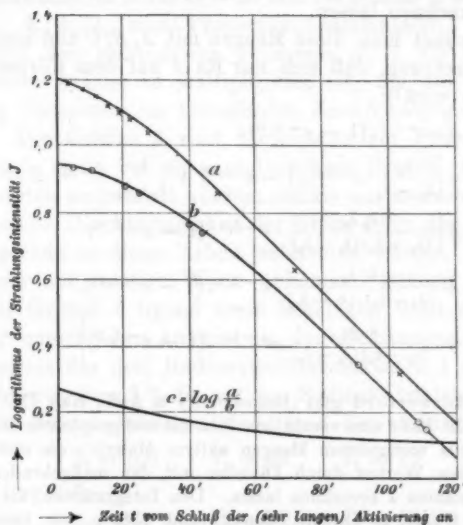
Wir wollen jetzt zu Absorptionsmessungen übergehen, bei denen als Strahlungsquelle aktivierte Folie oder aktivierte Bleche benutzt sind. Diese waren in dem erwähnten emanationshaltigen Glasgefäß aktiviert worden, doch stets, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, ohne Anlegen einer negativen Spannung. Wenn wir diese Absorptionsmessungen, wie vorher, unter Zugrundelegung eines bestimmten Normalfilters machen wollen, so stoßen wir hier auf eine Schwierigkeit, die wir bei den Messungen mit Ra C allein nicht gehabt haben: die Form der Abklingungskurven ist von der benutzten Filterdicke abhängig, und eine beliebige Abklingungskurve kann deshalb nicht ohne weiteres als Normale angesehen werden. Wir erkennen das am besten an einem Beispiel. In Fig. 6 ist als Abszisse die Zeit nach Schluß der Aktivierung, als Ordinate der Logarithmus der Strahlungsintensität aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven *a* und *b* sind experimentell gefundene Abklingungskurven³⁾ bei sehr langer Aktivierungsdauer, *a* mit

1) H. L. Bronson, Phil. Mag. (6) 11. p. 806. 1906.

2) Beobachtungen über die Gesamtionisation können bei geeigneter Anordnung am besten die Frage entscheiden, wie die ionisierende Wirkung der α -Teilchen an der Grenze des Ionisationsbereiches abnimmt, wie also in Fig. 5 das letzte Stück der Kurve *a* verläuft. Dieses letzte Stück ist nach der Bragg'schen Methode wegen der Höhe der „Ionenfalle“ (vgl. Bragg u. Kleeman, l. c. (2. Arbeit); Beibl. 30. p. 227. 1906) nicht genau zu ermitteln, wird aber aus den Kurven der Gesamtionisation der Fig. 5 sich durch Differentiation gut bestimmen lassen.

3) Nur die eingezeichneten Kurvenpunkte sind experimentell gefunden; die ausgezogenen Kurven sind nach Formel (2) unter Benutzung der in Tab. 4 bestimmten Konstanten *k* gezeichnet. Fig. 6 darf also mit als ein Beweis für die Richtigkeit der Formel (2) gelten.

14 Blatt Folie, *b* mit einem Aluminiumblech von 1 mm Dicke als Filter. Die beiden Kurven sind unabhängig voneinander aufgenommen, die Strahlungsintensitäten sind also nicht direkt miteinander zu vergleichen. Kurve *c* gibt die Differenz von *a* und *b*, d. h. den Logarithmus des Verhältnisses der beiden Strahlungsintensitäten in relativem Maß. Wir sehen, daß dieses Verhältnis von der jeweiligen Beobachtungszeit abhängt. Wären



Abklingungskurven bei sehr langer Aktivierung.

× × × mit 14 Blatt Folie als Filter.

○ ○ ○ mit 1 mm Blech als Filter.

Fig. 6.

wir also z. B. von der Kurve *b* als Normalen ausgegangen und hätten damit die Zerstreuung verglichen, die wir bei sonst gleicher Anordnung mit 14 Blatt Folie als Filter erhalten hätten, so hätte sich direkt nach Schluß der Aktivierung ein Wert ergeben, der sich zu einem 2 Stunden später gefundenen wie $\frac{185}{128} = \frac{144}{100}$ verhalten würde.

Auf den Grund dieser Komplikationen ist bereits hingewiesen. Auf dem aktivierten Körper sind drei Radioelemente

vorhanden, deren Strahlungsintensität nicht nur von der Filterdicke, sondern auch von der Aktivierungszeit Θ und der Beobachtungszeit t in ganz verschiedener Weise abhängig ist. Wir können diese Verhältnisse an Hand der Formeln überblicken, die sich für die jeweils zerfallenden Mengen $Ra A$, $Ra B$ und $Ra C$ — denn damit ist ja die beobachtete Wirkung proportional — unter den üblichen Voraussetzungen der Zerfallstheorie berechnen lassen.

Bezeichnet man diese Mengen mit A, B, C und macht noch die Voraussetzung, daß sich nur $Ra A$ auf dem Körper niederschlägt, so wird¹⁾:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= q \cdot e^{-\lambda_1 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}), \\ B &= q \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_1 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}) + \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot e^{-\lambda_2 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \Theta}) \right], \\ C &= q \left[\frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)} \cdot e^{-\lambda_1 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}) \right. \\ &\quad + \frac{\lambda_1 \lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot e^{-\lambda_2 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \Theta}), \\ &\quad \left. + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)} \cdot e^{-\lambda_3 t} \cdot (1 - e^{-\lambda_3 \Theta}) \right] \end{aligned} \right.$$

1) E. Rutherford gibt (Radioactivity 2. Aufl., Kap. IX. 1905) für einige spezielle Fälle eine vorzügliche formelle und graphische Darstellung für die jeweils vorhandenen Mengen aktiver Materie, die sich aus den hier gegebenen Werten durch Division mit der maßgebenden Radioaktivitätskonstanten λ berechnen lassen. Den Integrationen, die übrigens bereits von Curie u. Danne (Compt. rend. 138. p. 683. 1904) durchgeführt sind, hat P. Gruner (Ann. d. Phys. 19. p. 169. 1906) eine ausführliche Arbeit gewidmet. Neuerdings hat derselbe Autor (Jahrb. f. Radioakt. u. Elektron. 3. Heft 2. 1906), Formel (2) für einige spezielle Fälle numerisch ausgewertet, freilich unter Benutzung ziemlich unsicherer Werte für die Radioaktivitätskonstanten λ_2 und λ_3 und unter der Voraussetzung, daß $Ra B$ keine Strahlen aussendet. Daß diese Voraussetzung ganz sicher nicht für die β Strahlwirkung und höchstwahrscheinlich auch nicht für die γ Strahlwirkung gültig ist, geht aus Tab. 4 dieser Arbeit hervor.

Unter den „üblichen Voraussetzungen der Zerfallstheorie“ ist verstanden, daß die Anzahl der zerfallenen Atome eines Radioelementes proportional ist ihrer Gesamtzahl und daß sich aus jedem Atom ein neues Atom bildet. Es ist ausdrücklich betont, daß sich nur $Ra A$ auf dem zu aktivierenden Körper niederschlagen soll. Es würde nämlich durchaus nicht den Grundvorstellungen der Zerfallstheorie widersprechen, daß sich $Ra B$ - und $Ra C$ -Teilchen, die in dem emanationhaltigen Gasgemisch

und die Ionisation:

$$(2) \quad J = k_1 A + k_2 B + k_3 C.$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sind die vorkommenden Radioaktivitätskonstanten; q die Anzahl der zerfallenden Atome jedes Radioelementes, die sich im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes auf dem aktivierten Körper befinden; im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes (d. h. für $\Theta = \infty$ und $t = 0$) muß $A = B = C = q$ werden. k_1, k_2, k_3 sind Proportionalitätsfaktoren, mit denen die Stärke des radioaktiven Prozesses (d. h. die Anzahl der zerfallenden Atome) zu multiplizieren ist, um die radioaktive Wirkung (Ionisation im betreffenden Zerstreungsgefäß) zu erhalten. Die Größen k sind Funktionen der Filterdicke und setzen sich, wenn bei einem radioaktiven Prozeß verschiedene Strahlenarten ausgesandt werden, additiv aus mehreren Gliedern zusammen. — Die Abhängigkeit der Größe k von der Filterdicke soll ja gerade in dieser Arbeit untersucht werden. Da es uns dabei nur auf relative Werte ankommt, können wir q und einer der Größen k irgend einen beliebigen Wert erteilen.

Zur numerischen Auswertung der Gleichungen (1) ist bloß die Kenntnis der drei Radioaktivitätskonstanten λ nötig. Für die Halbwertszeiten T ¹⁾, die mit den Radioaktivitätskonstanten λ in engem Zusammenhang stehen, fand Bronson²⁾:

$$T_1 = 3,0', \quad T_2 = 26', \quad T_3 = 19'$$

und v. Lerch³⁾:

$$T_2 = 26,7', \quad T_3 = 19,5'.$$

Aus meinen Beobachtungen glaube ich schließen zu müssen, daß die v. Lerchschen Zahlen sich höchstens um $\pm 0,2'$ von ihrem wahren Wert entfernen. T_1 habe ich an ca. 12 Beob-

ja stets vorhanden sein müssen, auf dem exponierten Körper festsetzen. Die von mir gefundenen Abklingungskurven lassen sich jedoch nur unter der gemachten Annahme erklären, mit der übrigens die ganzen Berechnungen außerordentlich an Einfachheit gewinnen.

1) Für diese Größe werden in der neueren Literatur auch die Bezeichnungen „Halbierungskonstanten“ und „Halbwertsperiode“ (half value period, period) gebraucht. Ich habe den hier benutzten Ausdruck deshalb gewählt, weil er kurz ist und den in Frage kommenden Vorgang am schärfsten charakterisiert.

2) H. L. Bronson, Phil. Mag. (6) 12. p. 73. 1906.

3) v. Lerch, l. c.

achtungssätzen geprüft, bei denen die anfängliche Abklingung eines sehr kurz (wenige Sekunden) aktivierten Drahtes bestimmt wurde. Als Mittelwert fand ich die Bronsonsche Zahl 3,0', und ich glaube, daß sie sich höchstens um 0,1' vom wahren Wert entfernt. Ich werde also meinen Rechnungen die Größen zugrunde legen:

$$(3) \quad \begin{cases} T_1 = 3,0'; & \lambda_1 = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}; \\ T_2 = 26,7'; & \lambda_2 = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}; \\ T_3 = 19,5'; & \lambda_3 = 5,93 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}. \end{cases}$$

Die Abhängigkeit der Größen $A B C$ der Gleichung (1) von der Beobachtungszeit t geht dann aus Tab. 3 hervor. Die Werte sind für sehr lange Aktivierungszeit Θ berechnet.

Tabelle 3.

Die Abhängigkeit der 3 Radioelemente von der Zeit bei sehr langer Aktivierung.

t	A	B	C	B/C
0'	1000	1000	1000	1,000
30	1	517	819	0,633
60		238	503	0,473
90		109	273	0,400
120		50,0	141,1	0,354
150		23,0	70,0	0,329
180		10,5	33,7	0,312
210		4,83	16,1	0,300
240		2,22	7,63	0,291
∞				0,269

Wir sehen aus Tab. 3, daß Ra A innerhalb 30' bis auf 1 Promille verschwunden ist und die von ihm ausgehenden Strahlen bei der Gesamtionisation dann nicht mehr in Betracht kommen. Wenn man also eine halbe Stunde vom Schluß der Aktivierung verstreichen läßt, so hat man es praktisch nur noch mit den von Ra B und Ra C ausgehenden Strahlen zu tun und kann die Messungen zunächst auf die Größen λ_2 und λ_3 der Gleichung (2) beschränken. Aber auch dann bleibt die Schwierigkeit noch bestehen, daß der in der letzten Kolumne der Tab. 3 stehende Quotient B/C sich erst nach sehr langer

Zeit einem konstanten Grenzwert 0,269 nähert. Länger wie 4 Stunden durfte ich mit der Entaktivierung der Folien und Bleche nicht warten, weil sonst die Aktivität zu klein geworden wäre (nach 4 Stunden ist bloß noch ca. $\frac{1}{2}$ Proz. der anfangs vorhandenen aktiven Materie da). Ich habe es deshalb bei meinen Messungen so eingerichtet, daß Vergleichsmessungen, bei denen die Ra *B*-Strahlaktivität in Betracht kam, in der Zeit zwischen 3 und 4 Stunden nach Schluß der Aktivierung vorgenommen wurden. Dann war, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, das Verhältnis der zerfallenden *B*- und *C*-Atome gleich 0,30.

Auch bei diesen Messungen wurden, genau wie bei den Messungen mit Ra *C* allein, zunächst die Zerstreuungswerte bei Anwendung von Normalfiltern bestimmt und die so gefundenen Werte den weiteren Berechnungen zugrunde gelegt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tab. 4 und in den Figg. 7—9 zusammengestellt.

Tabelle 4. (Erster Teil).

Absorptionsmessungen mit Ra *A* + Ra *B* + Ra *C*.

Filter	d in mm	J	k'	J_B	J_C	$(J_C)_{\alpha 1}$	k''	J_A
0 Blatt	0	10000	8	1200	9640	9570	6	7250
1 „	0,0036	9000				8700		
2 „	0,0072	8000				7700		
3 „	0,0110	6800	12	550	6600	6650	4,5	2470
4 „	0,0146	5380				5250		
5 „	0,018	4000				4000		
6 „	0,022	3000	15	196	2960	2850	3	600
7 „	0,026	2180				2000		
8 „	0,029	1390	10	135	1350	1350	0,46	62
9 „	0,033	912	10	88,5	885	820	0	
10 „	0,036	430	4,0	100	400	360	0	
11 „	0,040	220	2,5	78,6	194	130	0	
12 „	0,044	129	1,25	83,2	104	40	0	
14 „	0,051	83,8	0,80	76	60,8	0	0	
18 „	0,066	68,2						
22 „	0,080	64,0						

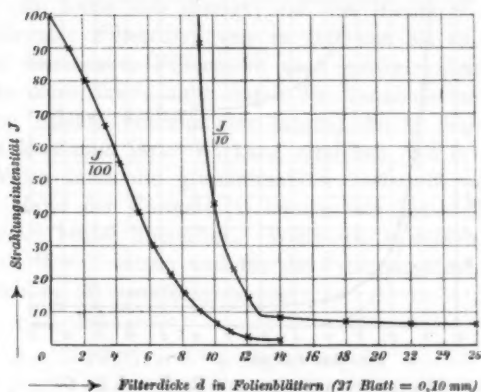
1) Graphisch interpoliert.

Tabelle 4. (Zweiter Teil).
Absorptionsmessungen mit Ra B + Ra C.

Filter	d in mm	J	k'	J_B	J_G	$(J_G)\beta$	$(J)_T$
14 Blatt	0,051	83,8	0,8	76,0	60,8	60,1	0,67
1 Blech ¹⁾	0,095	62	1,15	41,9	48,3	47,6	"
	0,099	60,8					
	0,103	59,6					
1 Blech u. 14 Blatt	0,153	47,6	2	17,9	35,7	35,0	"
2 Bleche	0,198	41,1					
2 Bleche u. 14 Blatt	0,248	35,2					
3 Bleche	0,293	31,3	3	9,5	27,6	26,9	"
3 Bleche u. 14 Blatt	0,343	26,8					
4 Bleche	0,388	23,2					
1 Blech	0,515	18,2	6	2,9	17,4	16,7	"
2 Bleche	0,610	15,7	8	1,9	15,0	14,4	"
3 "	0,705	12,8	10	1,2	12,6	11,9	"
4 "	0,800	10,7	13	0,79	10,5	9,8	"
2 "	1,022	7,43	10	0,72	7,21	6,55	"
4 "	1,21	6,0	10	0,58	5,8	5,1	"
3 "	1,53	4,0	10	0,39	3,9	3,2	"
5 "	1,72	3,15	10	0,24	2,38	1,74	"
4 "	2,035	2,45				0,93 ²⁾	"
5 "	2,542	1,66				0,48	"
6 "	3,05	1,18				0,24	"
6 "	3,55	0,908				0,14	"
7 "	4,06	0,805				0,015	"
9 "	6,08	0,680		(?)	(?)	sehr klein	"
4—10 Bleche	8	0,665				"	"
	9					"	"
	10					"	"
	11					"	"
	12		"	"			
	13				"	"	

1) Bei Anwendung dieses Normalfilters wurde bald mit aktivierten Blechen, bald mit aktivierten Folien gearbeitet. Im letzten Fall wurde der Absorption durch die Folien selbst dadurch Rechnung getragen, daß zur Filterdicke die halbe Foliendicke zugezählt wurde.

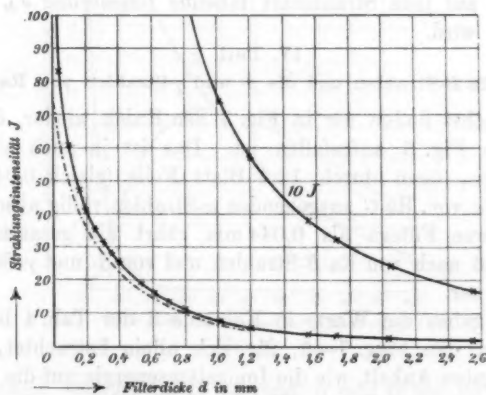
2) Die letzten Werte dieser Kolumne sind unter der Voraussetzung berechnet, daß $k' = 10$.



Absorptionsmessungen mit Ra B und Ra C.

× × × gefundene Werte.

Fig. 7.

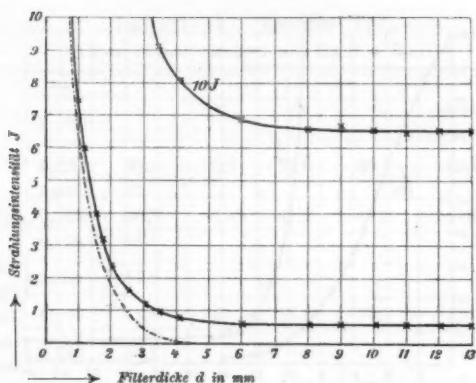


Absorptionsmessungen mit Ra B und Ra C.

× × × gefundene Werte

--- berechnete Kurve für β -Strahlwirkung von Ra C.

Fig. 8.



Absorptionsmessungen mit Ra B und Ra C.

x x x gefundene Werte

- - - berechnete Kurve für β -Strahlwirkung von Ra C.

Fig. 9.

Es soll jetzt gezeigt werden, wie aus den Zahlen der Kolumne 3, Tab. 4 die im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes auf jede Strahlenart fallende Ionisierung J_A , J_B , J_C berechnet wird.

IV. Teil.

Die Ra B-Strahlen und die β - und γ -Strahlen von Ra C.

Zunächst finden wir in Fig. 7 den Knick wieder, der uns bereits in Fig. 3 aufgefallen ist. Das ist ja auch nicht zu verwundern, denn durch 12,4 Blatt Folie (gleich 0,044 mm) werden die von Ra C ausgehenden α -Strahlen völlig absorbiert. Bei dickeren Filtern als 0,044 mm rührt die gesamte Ionisation bloß noch von Ra B-Strahlen und von β - und γ -Strahlen des Ra C her.

Nun geben die Werte in Kolumne 3 der Tab. 4 bez. die Kurven in den Figg. 7—9, für sich allein betrachtet, nicht den geringsten Anhalt, wie die Ionisationsenergie auf die beiden Radioelemente verteilt ist. Um das zu erfahren, müssen wir die in der ersten Mitteilung über dieses Thema bereits veröffentlichte Methode zu Hilfe nehmen.

Damals war untersucht worden, wie die Abklingungskurven für kurz aktivierte Materie von der Filterdicke ab-

hängen. Es hatte sich gezeigt, daß das Maximum der Ionisation für eine Filterdicke von ca. 0,05 mm bei ca. 13' liegt und mit wachsender Filterdicke nach größeren Zeiten rückt. Ich hatte diese Erscheinung durch die Annahme erklärt, daß sich zwei Effekte übereinander lagern, die zu verschiedener Zeit das Maximum ihrer Wirkung erreichen und in verschiedener Weise durch die Aluminiumfilter beeinflußt werden.

An Hand der Formeln (1) können wir heute die ganzen Verhältnisse besser übersehen. Wenn wir in diesen Formeln $q = 1000$, $\Theta = 1'$ setzen und für die λ die numerischen Werte der Gleichung (3) benutzen, so wird:

$$(4) \quad \begin{cases} A = 205 \cdot e^{-\lambda_1 t}, \\ B = -26,05 \cdot e^{-\lambda_1 t} + 28,9 e^{-\lambda_2 t}, \\ C = 4,76 \cdot e^{-\lambda_1 t} + 107,2 e^{-\lambda_2 t} - 111,8 e^{-\lambda_3 t}. \end{cases}$$

Trägt man diese Werte für A , B , C in ihrer Abhängigkeit von t in ein Kurvenblatt ein (vgl. Fig. 10), so sieht man,

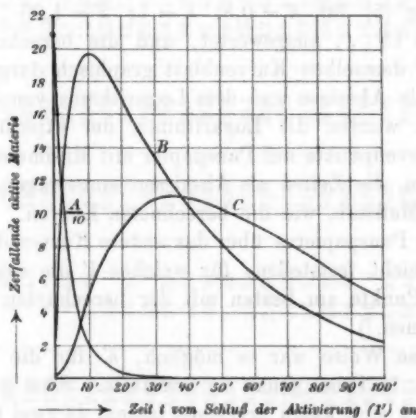


Fig. 10.

daß A rasch verschwindet, während B und C bei 10' und 35' einen Maximalwert erreichen. Nehmen wir jetzt an, daß die $Ra A$ -Strahlen durch die benutzten Filter völlig absorbiert werden, so wird aus (2):

$$(5) \quad J = k_2 B + k_3 C = k_2 \left(B + \frac{k_3}{k_2} C \right) = k_2 (B + k' C).$$

k_2 ist hier ein bei den Relativmessungen unwichtiger Proportionalitätsfaktor, während k' bedeutet, wieviel mal mehr die Ra C-Strahlen im Zustand des radioaktiven Gleichgewichts ionisierend wirken als die Ra B-Strahlen. Wie aus Gleichung (5) und Fig. 10 jetzt ersichtlich ist, kann man durch geeignete Variation von k' erzielen, daß die Maximalwirkung der Ionisation auf jede Zeit zwischen 10' und 35' fällt. Da nun zu jedem Wert von k' nur eine Abklingungskurve gehört, kann man umgekehrt aus einer beliebigen Abklingungskurve ersehen, wie groß in diesem Fall k' ist.

Anfangs wurde versucht, lediglich aus der Lage des Maximums der gefundenen Abklingungskurven auf das zugehörige k' zu schließen. Das gab jedoch unsichere Resultate. Denn die genaue Lage des Maximums ist bei der ziemlich flachen Form der Kurven schwer zu bestimmen. Und dann ist beim Ausziehen der Kurven durch die experimentell gefundenen Punkte stets ein gewisser Spielraum möglich. Es wurde deshalb J in Gleichung (5) für $k' = 0,8$; $k' = 1$; $k' = 1,25 \dots k' = 8$; $k' = 10$; $k' = 15 \dots$ ausgewertet, und die berechneten Gleichungen auf demselben Kurvenblatt graphisch dargestellt mit der Zeit t als Abszisse und dem Logarithmus von J als Ordinate. Dann wurden die Logarithmen der experimentell gefundenen Kurvenpunkte auf Pauspapier mit Millimereinteilung als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen eingetragen, und zwar im gleichen Maßstab, wie die berechneten Kurven. Beim Verschieben des Pauspapiers über das andere Kurvenblatt konnte man dann leicht feststellen, für welches k' die experimentell gefundenen Punkte am besten mit der berechneten Kurve zur Deckung kamen.¹⁾

Auf diese Weise war es möglich, k' für die Werte 0,8 bis 6 auf ca. 10 Proz. genau zu ermitteln. Eine größere Genauigkeit wird sich kaum erreichen lassen, da zwei theoretisch konstruierte Kurven recht wenig verschieden sind, wenn sich k' in beiden Fällen wie 100:90 verhält. Bei größeren Werten von k' wird die Genauigkeit noch geringer, weil mit wachsendem k' die theoretischen Kurven einander immer ähnlicher werden.

1) Natürlich mußten bei der Verschiebung stets die gleichen Abszissen (Zeiten) zur Deckung kommen.

Tabelle 5. Abklingungskurven bei kurzer Aktivierung (vgl. Fig. 11).

$d = 14 \text{ Blatt, } k' = 0,80$			$d = 0,3 \text{ mm, } k' = 3$			$d = 0,8 \text{ mm, } k' = 15$			$d = 1,5 \text{ mm, } k' = 10$		
J		t	J		t	J		t	J		t
beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
173	160	1' 30"	177	182	5' 30"	378	389	5' 40"	291	306	5' 40"
205	195	2 10	198	200	6 40	525	525	6 40	343	350	6 40
231	214	3 45	222	221	8 10	683	681	8 18	398	420	8 18
245	242	3 55	239	237	10 0	725	708	10 0	479	490	10 0
260	254	4 35	258	258	11 35	793	784	11 45	556	548	11 45
280	276	4 40	272	268	15 35	870	872	13 45	599	617	13 45
284	290	5 25	278	281	18 0	975	959	16 2	657	679	16 2
304	302	6 10	286	289	21 7	1020	1080	18 50	733	732	18 50
311	315	6 55	292	295	24 14	1095	1080	22 2	786	784	22 2
326	332	8 0	301	299	28 0	1160	1180	25 5	817	820	25 5
335	339	9 13	305	305	31 42	1170	1160	28 5	841	840	28 5
345	348	10 36	309	308	35 20	1175	1175	31 0	868	862	31 0
355	358	14 32	311	311	39 0	1175	1160	38 54	858	867	38 54
349	356	16 40	320	313	42 45	1145	1140	36 53	848	860	36 53
358	355	17 53	316	315	59 14	975	971	39 53	841	847	39 53
356	355	19 0	318	316	62 40	925	929	42 57	829	838	42 57
352	352	20 10	302	309	65 30	905	891	46 3	813	819	46 3
352	348	21 35	303	308	67 45	875	861	49 12	804	798	49 12
342	345	22 45	312	305	70 15	889	828	52 31	767	769	52 31
321	333	28 50	309	303	72 45	803	798	55 0	746	745	55 0
321	321	30 10	309	302	75 20	758	766	68 27	610	615	68 27
319	315	31 30	308	297	78 10	747	735	72 40	578	578	72 40
315	309	32 50	297	294	81 0	713	695	77 6	550	541	77 6
305	304	34 18	293	289	84 5	665	658	81 44	511	500	81 44
305	299	35 35	287	283	87 20	682	622	86 2	459	462	86 2
297	295	36 30	277	277	90 45	587	587				
240	240	49 0	270	274	94 30	552	540				
238	236	50 30	268	269							
234	232	51 20	264	264							
			250	249							
			239	243							

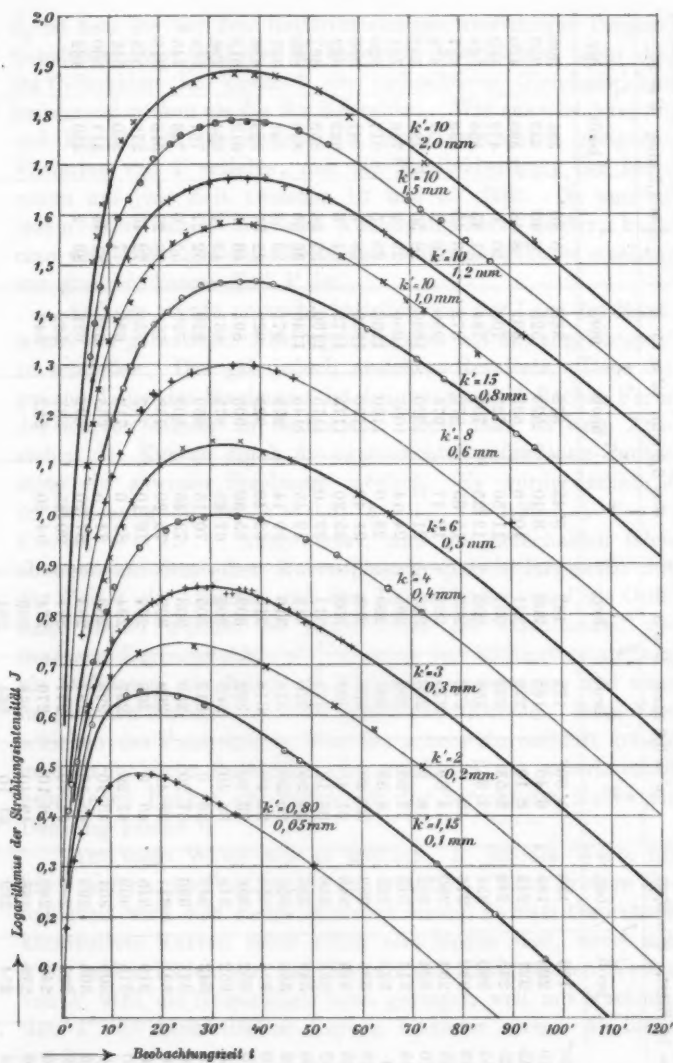
Abklingkurven bei kurzer Aktivierung ($1'$).

Fig. 11.

In der Tab. 5 und Fig. 11 ist eine Nebeneinanderstellung der gefundenen und berechneten Werte gegeben. Zum Teil sind die bereits früher gemachten Beobachtungen benutzt. Einige Beobachtungen sind unter besseren Versuchsbedingungen wiederholt. Damals waren nämlich stets mehrere Blätter aktivierter Folie als Strahlungsquelle benutzt worden. Diesmal wurden bei geringeren Filterdicken nur einseitig aktivierte Bleche zur Aufnahme der Abklingungskurven verwandt.¹⁾

Aus der Tab. 5 und den Kurven der Fig. 11 ist zu sehen, wie vorzüglich die gefundenen Werte mit den theoretischen Kurven zur Deckung kommen. Es darf das als ein Beweis für die Gültigkeit der Formeln (4) und für die Richtigkeit der bei ihrer Ableitung gemachten Voraussetzungen betrachtet werden. *Ra B und Ra C entstehen also sukzessive aus Ra A; außerdem wird auf dem zu aktivierenden Körper nur Ra A niedergeschlagen.*

Wenn wir mit Hilfe von k' aus den Zahlen der Kolonne 3 der Tab. 4 bestimmen wollen, wieviel Strahlungswirkung auf Ra B und wieviel auf Ra C kommt, dann müssen wir berücksichtigen, daß sich Ra B und Ra C auf den als Strahlungsquellen benutzten Blechen nicht im Zustand des radioaktiven Gleichgewichts befinden. Im Anschluß an Tab. 3 war ja ausgeführt worden, daß $3\frac{1}{2}$ Stunden nach Schluß der Aktivierung das Verhältnis der zerfallenden B- und C-Atome = 0,30 ist. Nun bedeutet k' das Verhältnis der Ra C-Strahlwirkung zur Ra B-Strahlwirkung im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes, wenn also gleichviel Ra B- und Ra C-Atome zerfallen. Bezeichnen wir mit J die gemessene Gesamtintensität,

1) In Tab. 5 und 6 sind nur einige der vielen Beobachtungssätze mitgeteilt. Es würde zuviel Platz weggenommen haben, wenn sämtliche Sätze hier wiedergegeben wären. Die Werte „ J beob.“ sind direkt meinem Beobachtungsheft entnommen; nur das Komma, das meist vor oder nach der ersten Ziffer steht, ist der Einfachheit halber weggelassen. — Wie die Abklingungskurven aufgenommen wurden, ist an einem Beispiel in einer vom Verfasser in Gemeinschaft mit Hrn. Kurz gemachten Arbeit klargemacht (Physik. Zeitschr. 7. p. 209. 1906, Tab. 1). — In den Figuren sind meist mehrere Einzelbeobachtungen zu einem Mittelwert zusammengefaßt, weil mehr Beobachtungspunkte in den Figuren bei dem gewählten Maßstab nur verwirren würden.

mit J_B und J_C die auf Ra B und Ra C kommende Strahlwirkung, so ist:

$$J = J_B + J_C = k_2 (B + k' C),$$

und für $t = 3^h 30'$, weil dann $B = 0,30 C$:

$$J = k_2 B \left(1 + \frac{k'}{0,30} \right).$$

Daraus ergibt sich, weil $J_B = k_2 B$, ebenfalls für $t = 3^h 30'$:

$$J_B = J \cdot \frac{0,30}{k' + 0,30}, \quad J_C = J \cdot \frac{k'}{k' + 0,30}.$$

Da uns nun vor allem die Strahlungsintensität im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes interessiert, wenn also $B = C$ ist, steht in Kolumne 5 und 6 der Tab. 4:

$$(6) \quad J_B = J \cdot \frac{1}{k' + 0,30}, \quad J_C = J \cdot \frac{k'}{k' + 0,30}.$$

J_C der Kolumne 6 ist der Anteil der Ra C Strahlung an der zur Zeit $t = 3^h 30'$ gemessenen Gesamtstrahlung J der Kolumne 3; J_B der Kolumne 5 ist die Intensität der Ra B-Strahlung, bezogen auf J_C der Kolumne 6 im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes. Die Gesamtstrahlung bei direkter Wirkung für $t = 3^h 30'$ ist willkürlich gleich 10000 gesetzt. — Sämtliche Zahlen der Kolumnen 3 und 6 sind für $t = 3^h 30'$, sämtliche Zahlen der Kolumnen 5 bis 9 für die Zeit $t = 0$ miteinander vergleichbar.¹⁾

V. Teil.

Die α -Strahlen von Ra C und Ra A.

Wir wollen uns auf eine Diskussion der aus Tab. 4 zu ersiehenden Resultate über die Absorption der β Strahlen vorläufig nicht einlassen, sondern zunächst versuchen, über das Verhältnis der drei Größen k zueinander bei geringeren Filterdicken als 0,044 mm etwas zu erfahren.

Bei 9—12 Blatt Aluminiumfolie als Filter hat das keine Schwierigkeit. Denn da werden noch sämtliche α -Strahlen von Ra A absorbiert. Wir können hier also wieder Formel (5)

1) Ein Vergleich der Werte J wird deshalb so erschwert, weil J_A , J_B , J_C in verschiedener Weise von der Zeit und der Filterdicke abhängen und wir aus praktischen Gründen J zur Zeit $t = 3^h 30'$ bestimmen müssen.

Tabelle 6.
Abklingungskurven bei kurzer Aktivierung (vgl. Fig. 12).

$d = 11$ Blatt, $k' = 2.5$			$d = 10$ Blatt, $k' = 4$			$d = 6$ Blatt, $k' = 15$			direkt, $k' = 8$		
t		J	t		J	t		J	t		J
beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
2' 2"	229	279	1' 50"	261	258	1' 10"	1790	1780	1' 0"	1000	1020
2 50	322	322	2 15	287	282	1 48	1600	1590	1 50	885	850
5 35	425	425	4 13	392	398	2 30	1390	1360	2 36	725	733
8 25	497	474	6 30	510	518	6 51	765	760	3 25	600	620
16 0	611	592	8 31	594	588	8 18	690	676	4 17	500	496
18 43	622	617	19 28	847	845	10 0	647	621	5 50	382	385
23 53	637	634	21 27	870	867	16 0	595	604	8 5	247	265
26 30	646	637	27 45	909	908	17 45	625	621	11 40	159	155
32 25	625	631	29 38	910	912	19 30	637	635	16 25	114	112
35 9	620	621	34 53	878	912	23 12	695	684	21 10	104	101
59 23	465	467	36 48	895	902	29 43	712	710	24 30	102	101
63 8	443	440	44 40	848	844	31 13	739	718	29 30	99,0	102,5
82 0	282	286	46 42	822	829	36 27	695	721	34 30	100,0	101
90 48	266	264	89 53	426	429	37 58	717	713	40 0	98,5	99,1
95 0	244	243	92 25	409	401	39 28	727	710	46 0	94,5	95,5
			95 4	395	398	48 44	671	670	52 10	91,2	89,5
						50 20	669	661	56 30	84,5	85,5
									65 5	78,0	76,0
									69 55	70,0	70,8
									78 0	62,5	61,5
									88 20	52,3	50,7
									95 45	46,5	44,2
									107 0	36,8	37,0

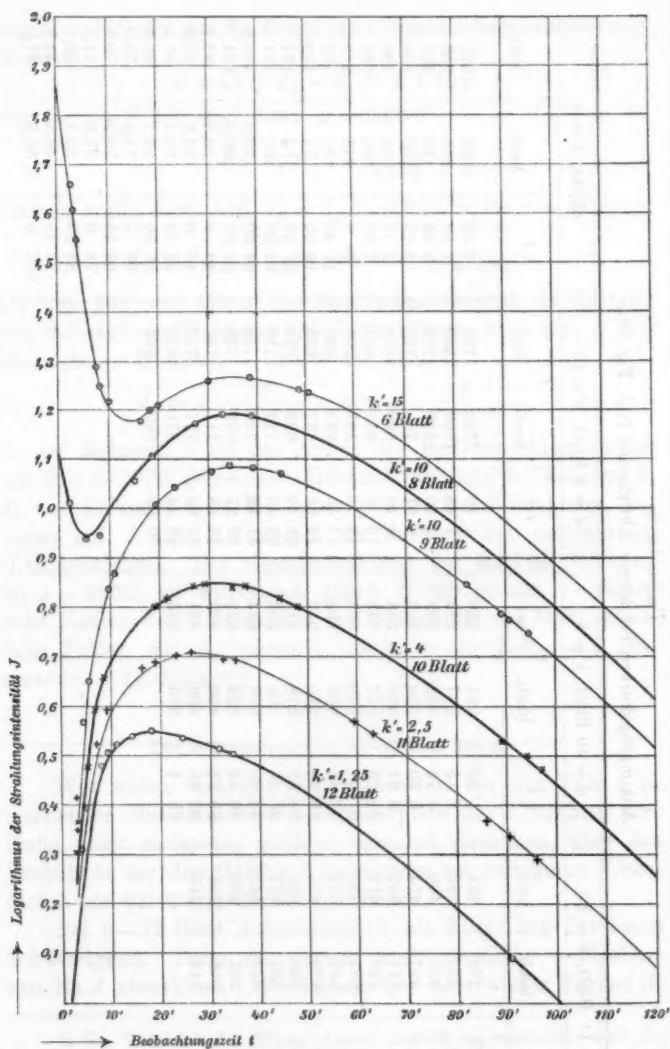


Fig. 12a.

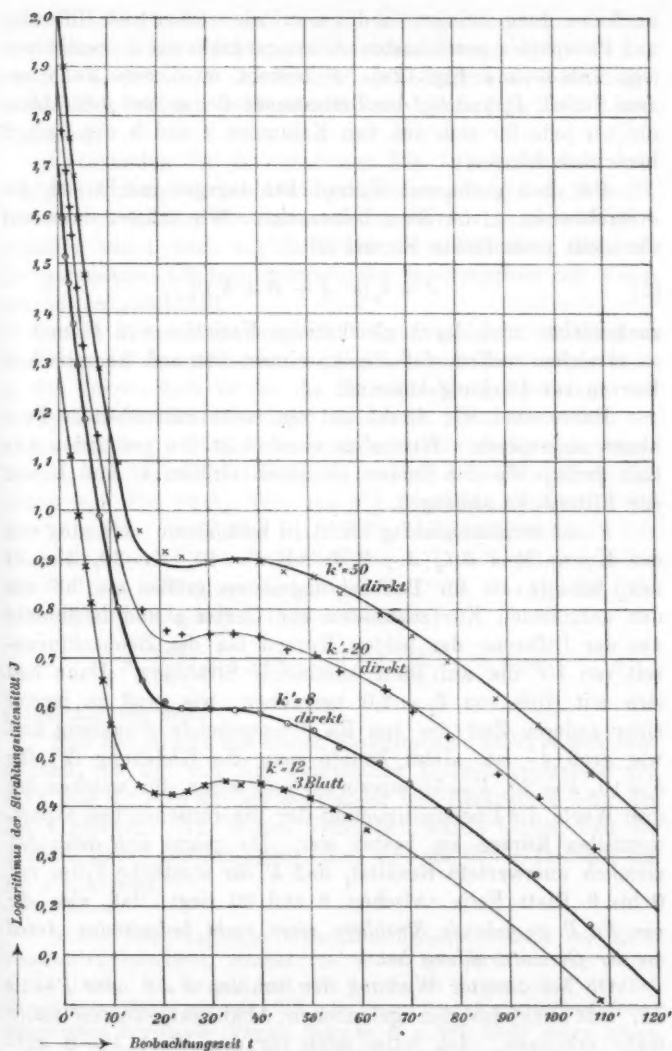


Fig. 12b.

in Anwendung bringen und genau wie vorher mit Hilfe der auf Pauspapier gezeichneten Abklingungskurven k' bestimmen (vgl. Tab. 6 und Fig. 12a). k' besteht in diesem Falle aus zwei Teilen, k'_α und k'_β , den Ionisationen der α - und β -Strahlen, die wir jede für sich aus den Kolonnen 4 und 5 der Tab. 2 berechnen können.

Bei noch geringeren Filterdicken dagegen macht sich die α -Strahlwirkung von Ra A bemerkbar. Wir müssen dann auf die nicht vereinfachte Formel (2)

$$(2') \quad J = k_2(k'' A + B + k' C)$$

zurückgehen und durch gleichzeitige Variation von k'' und k' zu erreichen suchen, daß die experimentellen und theoretischen Kurven zur Deckung kommen.

Dabei sind wir direkt auf ein recht zeitraubendes Probieren angewiesen. Wir haben eben nicht den geringsten Anhalt dafür, wie die beiden gesuchten Größen k'' und k' von der Filterdicke abhängen.

k'' ist verhältnismäßig leicht zu bestimmen. Ich ging von der Kurve (5) $J = k_2(A + k' B)$ mit $k' = 10$, $k' = 20$, $k' = 50$ aus, brachte sie für Beobachtungszeiten größer als 30' mit den gefundenen Kurvenpunkten zur Deckung und bestimmte aus der Differenz der beiden Kurven bei der Beobachtungszeit von 10' die auf Ra A kommende Strahlung. Dann ließ sich mit Hilfe von $T_1 = 3,0'$ berechnen, wie groß zu irgend einer anderen Zeit die von Ra A ausgehende Strahlung und wie groß k'' ist. Jetzt konnte man die Gleichung (2') für $k' = 10$, $k' = 20$, $k' = 50$ auswerten und sehen, für welchen der drei Werte die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Kurven am besten war. Da zeigte sich denn das ziemlich unerwartete Resultat, daß k' für sämtliche Filter mit 0 bis 8 Blatt Folie zwischen 8 und 20 liegt, daß also die von Ra B ausgehende Strahlung einen recht bedeutenden Anteil an der Gesamtstrahlung hat.

Ob bei direkter Wirkung der Strahlen $k' = 8$ oder $k' = 10$ ist, läßt sich aus den gefundenen Abklingungskurven kaum mehr erkennen. Ich habe mich für den Wert $k' = 8$ entschieden, da er meines Erachtens dem wahren Wert am nächsten kommt. Bei 5 Blatt Folie habe ich $k' = 15$ gesetzt;

denn für $k'=10$ und $k'=20$ war die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven nicht so gut als für $k'=15$. Ob das freilich an zufälligen Beobachtungsfehlern lag, will ich dahingestellt sein lassen (vgl. Tab. 6 und Fig. 12a).

Entschieden ist ja schon aus Fig. 12b ersichtlich, wie wenig die theoretische Abklingungskurve für $k'=8$, $k'=20$, $k'=50$ voneinander abweichen. Immerhin ist bei diesen Unterschieden von k' noch mit Sicherheit zu entscheiden, daß sich die gefundene Abklingungskurve der theoretischen mit $k'=8$ am besten anschließt.

Auch k'' ist höchstens auf 10 Proz. genau zu bestimmen. Das liegt an der schnellen Abklingung von Ra A: man kann in der kurzen Zeit, in der die Ra A-Strahlung überwiegt, nur wenige Zerstreuungsmessungen ausführen. Uns interessiert vor allem, daß bei 8 Blatt Folie noch α -Strahlwirkung wahrnehmbar ist, während 9 Blatt Folie die gesamte α -Strahlwirkung aufheben (vgl. Fig. 12a). Wie aus Fig. 3 ersichtlich, werden die Ra C-Strahlen durch 12,4 Blatt Folie völlig aufgehalten. Der Ionisationsbereich der Ra A Strahlen in Luft muß also, wenn wir für den Ionisationsbereich von Ra C die Braggsche Zahl 7,06 cm zugrunde legen, in den Grenzen

$$8 \cdot \frac{7,06}{12,4} = 4,5 \text{ cm} \quad \text{und} \quad 9 \cdot \frac{7,06}{12,4} = 5,1 \text{ cm}$$

eingeschlossen sein.

Nun hat Bragg aus seinen Experimenten nicht entscheiden können, ob die von ihm gefundenen Ionisationsbereiche von 4,83 und 4,23 cm zu den α -Strahlen der Emanation oder des Ra A gehören. Aus diesen Versuchen würde folgen, daß der größere dieser Ionisationsbereiche, 4,83 cm, den α -Teilchen von Ra A zukommt.¹⁾

1) Die Idee, auf diese Weise den Ionisationsbereich der Ra A-Strahlen zu bestimmen, stammt von W. H. Bragg (Phil. Mag. (6) 11. p. 766. 1906). Hr. Bragg hat mich bereits im Februar d. J. brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß man diesen Schluß aus meinen früher mitgeteilten Resultaten (Physik. Zeitschr. 6. p. 897. 1905) ziehen könne. — Übrigens ist die Frage über die Größe des Ionisationsbereiches auch durch Rutherfords Versuche über die Ablenkbarkeit der α -Teilchen im Magnetfeld entschieden worden (Phil. Mag. (6) 12. p. 141. 1906).

Immerhin ist es bei der ungleichmäßigen Beschaffenheit der Aluminiumfolie vielleicht etwas gewagt, aus einer einzigen Beobachtung diesen Schluß zu ziehen. Aber auch die übrigen für k'' gefundenen Werte der Tab. 4, I lassen auf den Ionisationsbereich der Ra A-Teilchen schließen. In der letzten Kolonne der Tab. 4 ist mit Hilfe von k'' und k' aus J_C der Wert J_A berechnet, d. h. die Ionisierung durch die Ra A-Strahlen im Vergleich zu der Ionisierung durch die Ra C-Strahlen im Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes. Denselben Wert muß man allein aus den für die α -Strahlen von Ra C gefundenen Zahlen bekommen. Die Energie der Ra A-Strahlen ist nämlich bei einer bestimmten Filterdicke so groß wie die Energie der α -Strahlen von Ra C, nachdem sie weitere

$$\frac{7,06 - 4,83}{7,06} \cdot 12,4 = \text{ca. 4 Blatt Folie}$$

durchflogen haben. Vergleicht man nun die Werte J_A bei der Filterdicke d mit den Werten von $(J_C)_\alpha$ bei $d + 4$ Blatt Folie, so kommt man zu folgender Zusammenstellung:

Filterdicke d	0	3	6	8
J_A für d	7250	2470	600	62
$(J_C)_\alpha$ für $d + 4$ Blatt	5250	2000	360	40

Die Werte in der untersten Reihe sind sämtlich kleiner, als die Werte der zweiten. Das ist aber leicht erklärlich. Bei der Ableitung, daß 4 Blatt Folie die Ra C-Strahlwirkung auf die Ra A-Strahlwirkung herabdrücken, ist die Tatsache benutzt, daß durch eine Luftschicht von 7,06 bez. 4,83 cm die gesamte Strahlwirkung vernichtet wird. In die äußerste Luftschicht, in der eine Ionisation stattfindet, können nur noch Strahlen gelangen, die senkrecht zur aktivierten Fläche wegfliegen, unseren Filter also ebenfalls senkrecht durchsetzen. Da nun bei unserer Versuchsanordnung der größte Teil der Strahlen den Filter schräg durchsetzt, wird die Ionisationsenergie viel mehr herabgedrückt als bei senkrechtem Durchgang. Die aus der Tab. 4 entlehnten Werte müssen also sämtlich zu klein sein. Geht man von den Zahlen Bronsons aus (vgl. Fig. 3), der mit einem annähernd parallelen Strahlen-

bündel arbeitete, so kommt man bei der Filterdicke 0 in der untersten Reihe zu der Zahl 7280, die ausgezeichnet mit der aus den Abklingungskurven gefundenen Zahl 7250 übereinstimmt. Auch für die anderen Filterdicken würden wir unter geeigneter Benutzung der Bronsonschen Werte zu einer guten Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen kommen.

Noch ein interessantes Resultat können wir aus Vergleich von Tab. 4 und 2 ansehen. In Tab. 2 ist die Ra C-Strahlwirkung direkt beobachtet, in Tab. 4 durch ziemlich umständliche Berechnung aus der Ra A- + Ra B- + Ra C-Strahlwirkung isoliert. Vergleichen wir nun die Intensitäten bei den Normalfilterdicken, nachdem wir die Strahlungsintensität bei dem Blech von 0,099 mm Dicke in beiden Fällen 49,8 gesetzt haben, so finden wir eine gute Übereinstimmung der beiden Reihen:

Filter	0	9 Blatt	0,099 mm	0,507 mm	1,022 mm	2,035 mm
Nach Tab. 2	10000	900	49,8	17,9	7,2	2,3
Nach Tab. 4	9940	912	49,8	18,0	7,43	2,45

Diese gute Übereinstimmung darf wohl mit als ein Beweis für die Richtigkeit unserer Überlegungen angesehen werden. Die drei ersten Zahlen jeder Reihe sind mit je einem über sehr lange Zeit ausgedehnten Beobachtungssatz gefunden. Obwohl beide Beobachtungssätze sehr gut ausgefallen waren, ist die annähernde Gleichheit der in der ersten Vertikalspalte stehenden Zahlen immerhin nur eine zufällige. Wenigstens wäre eine Abweichung von ca. 3 Proz. recht wohl durch die möglichen Fehlerquellen erklärlich gewesen.

VI. Teil.

Die magnetische Ablenkbarkeit der Ra B-Strahlen.

Über die eigentliche Natur der von Ra B ausgehenden Strahlen können wir nach den bisherigen Versuchen nichts aussagen. Neuere Beobachtungen von W. Duane¹⁾ haben gezeigt, daß von Ra B negative Teilchen ausgesandt werden. Bereits bevor mir die Arbeit Duanes zu Gesicht kam, hatte

1) W. Duane, l. c.

ich Versuche über die Ablenkung von Ra *B*-Strahlen im Magnetfelde vorgenommen.

Die Anordnung war ähnlich der von Rutherford bei Untersuchung über die magnetische Ablenkung der α -Teilchen.¹⁾ Unser Blattelektrometer war mit 10 Blatt Aluminiumfolie²⁾ zugedeckt, darüber lag eine 1 mm dicke Messingplatte *p*, bei der an der Stelle über dem Zerstreuungsgefäß die Hälfte des Metalls in Streifen von 0,5 cm Breite ausgeschnitten war (vgl.

Fig. 13b: von oben.

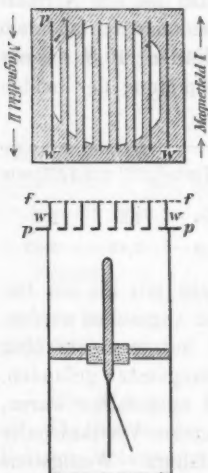


Fig. 13a: von vorn.

Fig. 13). An je einem Rand der noch stehenden Metallstreifen waren senkrecht zur Grundplatte Messingstreifen *w* von 1 mm Dicke und 1,5 cm Höhe angelötet. Auf die vertikal stehenden Messingstreifen wurde die aktivierte Folie *f* gelegt.

Die von der aktiven Materie ausgehenden Strahlen müssen mindestens 10 Blatt Folie und eine Luftschicht von 1,5 cm Dicke durchfliegen. Dabei werden sämtliche α -Strahlen absorbiert. Die übrig bleibenden Strahlen werden zum Teil von den vertikalen und horizontalen Messingstreifen absorbiert; nur ein relativ kleiner Teil kann durch die Schlitzte hindurch in das Zerstreuungsgefäß gelangen und dort ionisierend wirken. Wird jetzt parallel zur Richtung der Schlitzte, also senkrecht zur Ebene des Aufrisses (Fig. 13a), ein Magnetfeld erregt, so müssen elektrisch geladene Teilchen vor die Messingwände ge-

trieben werden, so daß die Ionisation im Zerstreuungsgefäß vermindert wird. Geschieht die Ablenkung von rechts nach links im Sinne der Fig. 13a, so können Teilchen, die vorher auf die horizontale Messingplatte trafen, durch die Schlitzte hindurch ins Zerstreuungsgefäß gelangen; bei Ablenkung in entgegengesetzter Richtung werden die Teilchen, die vorher durch die Schlitzte hindurch konnten, gegen die Messingplatte

1) Vgl. E. Rutherford, Radioactivity, 2. Aufl. 1905, p. 142.

2) (Etwas dicker, als die früher benutzten.)

getrieben. Im ersten Fall muß deshalb die Verminderung der Ionisation geringer sein als im zweiten. Man kann also bei Umkehrung des Magnetfeldes erkennen, ob Teilchen mit negativer oder positiver Ladung von der aktiven Materie ausgesandt werden.

Ob diese Teilchen von Ra B oder Ra C ausgehen, ist wieder aus der Analyse der bei kurzer Aktivierung erhaltenen Abklingungskurven möglich. Das Maximum der Abklingungskurven liegt bei unserer Versuchsanordnung, wie wir früher gesehen haben, ohne Anwendung eines Magnetfeldes bei ca. 15'. Wird der Magnet erregt, so muß die Ionisation im Zerstreuungsgefäß geringer werden. Es muß sich aber auch das Maximum der Ionisationswirkung nach größeren oder kleineren Zeiten verschieben, je nachdem die Ra B- oder Ra C-Strahlen in stärkerem Maße abgelenkt werden.

Die Versuche wurden mit einer Feldstärke von ca. 1000 abs. Einh. angestellt. Es wurde das Blättchenwandern über eine bestimmte Anzahl Teilstriche abwechselnd mit und ohne Magnetfeld beobachtet. Da die Ionisation ziemlich schwach war, wurde in jedem Beobachtungssatz nur mit Magnetfeldern gleicher Richtung und Größe gearbeitet. Sonst konnten zu wenig Punkte zur Festlegung der Abklingungskurven bestimmt werden.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 7 und Fig. 14 zusammengestellt. „Magnetfeld I“ bez. „Magnetfeld II“ bedeutet,

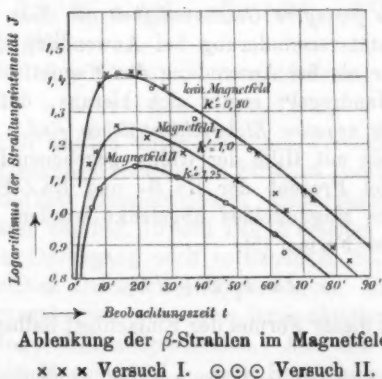


Fig. 14.

daß im Sinne des Aufrisses der Fig. 13a die magnetischen Kraftlinien von vorn nach hinten, bez. von hinten nach vorn gehen. In der Fig. 14 sind wieder die Logarithmen der Strahlungsintensitäten eingetragen; die Werte sind in jedem einzelnen Beobachtungssatz direkt miteinander vergleichbar.

Tabelle 7.

Ablenkungsversuche im Magnetfeld (vgl. Fig. 14).

Magnetfeld I				Magnetfeld II			
ohne		mit		ohne		mit	
t	J_0	t	J_1	t	J_0 ¹⁾	t	J_{II} ¹⁾
19' 6"	24,1	4' 51"	13,5	13' 50"	24,9	5' 20"	9,83
10 10	25,2	6 43	14,7	25 0	22,8	8 10	11,2
18 30	25,8	14 10	17,8	37 5	18,1	19 23	12,9
27 50	23,7	24 0	16,6	54 0	14,8	30 45	12,0
43 48	16,6	32 55	15,1	73 45	11,1	46 12	9,70
56 3	15,1	49 45	12,4			61 0	8,06
70 5	11,4	61 30	11,1			64 30	7,18
73 30	10,8	64 0	9,94				
		79 20	7,76				
		83 10	7,03				

Aus der Fig. 14 ist ersichtlich, daß das Maximum der Strahlungswirkung beidemale nach rechts gerückt ist: *die Ra B-Strahlen werden also stärker abgelenkt als die Ra C-Strahlen, haben also eine geringere Geschwindigkeit als diese.* Außerdem ist die Intensitätsverminderung bei Anwendung des Magnetfeldes II größer als bei Anwendung des Magnetfeldes I. Nach der „Linken-Handregel“ ergibt sich hieraus, daß *die Ra B-Strahlen bewegte negative Elektrizitätsteilchen sind.*

Wir können mit Hilfe der früher gegebenen Formeln berechnen, wieviel Prozent der Ra B- und Ra C-Strahlen bei Anwendung des Magnetfeldes abgelenkt werden. Ganz allgemein gilt hier Formel (5):

$$(5) \quad J = k_2 (B + K C).$$

Ersetzen wir in dieser Formel der Einfachheit halber k_2 durch k

1) In Fig. 14 sind diese Zahlen mit 1,04 multipliziert, damit die beiden J_0 -Kurven zur Deckung kommen.

und bezeichnen mit dem Index 0 bez. I und II, ob wir ohne oder mit Magnetfeld beobachtet haben, so wird:

$$(7) \quad \frac{J_0}{J_I} = \frac{k_0(B + k'_0 C)}{k_I(B + k'_I C)}.$$

k'_0 und k'_I können wir wie früher (vgl. Teil 4) durch Vergleich der experimentell gefundenen Kurvenpunkte mit den theoretischen nach Formel (5) konstruierten Kurven ermitteln. J_0/J_I bestimmen wir für eine beliebige Zeit t aus unserem Beobachtungssatz, also aus Fig. 14; $(B + k'_0 C):(B + k'_I C)$ können wir nach Bestimmung von k'_0 und k'_I für dieselbe Zeit t aus den theoretisch konstruierten Kurven ermitteln. In Gleichung (7) ist also k_0/k_I aus den übrigen Größen zu berechnen. $100 \cdot \frac{k_I}{k_0} = b$ sind die Prozente Ra B-Strahlen, die durch die Magnetwirkung nicht abgelenkt sind. Die entsprechenden Prozente Ra C-Strahlen, $100 \cdot \frac{k_I}{k_0} \cdot \frac{k'_I}{k'_0} = c$, sind ebenfalls als das Produkt von lauter bekannten Größen zu berechnen.

Als Mittel aus verschiedenen, unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Beobachtungssätzen wurde gefunden:

$$k'_0 = 0,8; \quad k'_I = 1,0; \quad k'_{II} = 1,25$$

und für $t = 50'$:

$$\frac{J_0}{J_I} = 1,38; \quad \frac{J_0}{J_{II}} = 1,7;$$

$$\frac{B + 0,8 C}{B + 1,0 C} = \frac{1}{1,12}; \quad \frac{B + 0,8 C}{B + 1,25 C} = \frac{1}{1,27};$$

daraus ergibt sich:

$$b_I = 65 \text{ Proz.}, \quad b_{II} = 46 \text{ Proz.},$$

$$c_I = 81 \quad ,, \quad c_{II} = 72 \quad ,,$$

Schließlich wurden unter denselben Versuchsbedingungen, wie eben, Ablenkungsversuche von Strahlen gemacht, die durch ein 1 mm starkes Aluminiumblech hindurchgegangen waren. Wie wir später aus Fig. 15 und Tab. 8 ersehen werden, haben die nach dem Durchgang noch vorhandenen Ra B- und Ra C-Strahlen gleiches Durchdringungsvermögen. Es wurden hier die Abklingungskurven von sehr lang aktivierter Folie mit und ohne Magnetfeld aufgenommen. Aus den Kurven ergab sich, daß beim Magnetfeld I noch 91 Proz., beim Magnetfeld II noch 74 Proz. Strahlen ionisierend wirken können. Die Zahlen

sind etwas größer als c_1 und c_{11} . Das ist bei der größeren Durchdringungsfähigkeit (also geringeren Ablenkbarkeit) der dann noch vorhandenen Strahlen auch weiter nicht zu verwundern.

VII. Teil.

Die Absorption der β - und γ -Strahlen.

Nachdem wir die auf Ra B kommende Strahlwirkung berechnet und erkannt haben, daß von Ra B β -Strahlen ausgesandt werden, wollen wir sehen, ob wir etwas über die Absorption dieser Strahlen und der β - und γ -Strahlen von Ra C aussagen können.

Zunächst sehen wir aus Fig. 9, daß von $d = 7$ mm an die Strahlungsintensitäten auf einer Horizontalen liegen. Wir haben eben nur noch γ -Strahlen von Ra C¹⁾ vor uns, und diese werden bei ihrer großen Durchdringungsfähigkeit in ihrer Intensität durch 10 mm Aluminium nur um wenige Prozent geschwächt. Wir können deshalb, ohne für die anderen Strahlen einen merklichen Fehler zu begehen, die Intensität der γ -Strahlen für den ganzen von uns untersuchten Bereich gleich 0,665 setzen. Bilden wir $(J_C)_\beta$, indem wir 0,665 von den Werten J_C der Kolumne 6 in Tab. 4 abziehen, und tragen wir die Logarithmen von $(J_C)_\beta$ als Ordinaten, die Filterdicken als Abszissen in Fig. 15 ein, so sehen wir, daß von Filterdicken größer als 1 mm die Strahlungsintensität auf einer Geraden liegen. *Die β -Strahlen von Ra C werden also bei größeren Filterdicken nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert.* Mit abnehmender Filterdicke nimmt der Absorptionskoeffizient der Ra C-Strahlen zu.

Tragen wir die Logarithmen der Ra B-Strahlwirkung, $\log J_B$, ebenfalls in ein Koordinatenblatt ein (vgl. ebenfalls Fig. 15) und verbinden die Punkte durch eine Kurve, so können wir an dieser zwei Knicke bemerken, den einen bei ca. 0,05 mm, den anderen bei ca. 0,5 mm.²⁾ Der mittelste Teil

1) Es ist nicht unmöglich, daß ein Teil der γ -Strahlen beim Zerfall von Ra B ausgesandt wird. Der für γ -Strahlen gefundene Wert ist ungenau, weil die γ -Strahlen außer im Zerstreuungsgefäß im Elektrometer ionisierend wirken können.

2) Der größeren Deutlichkeit halber sind in Fig. 15 die zu geringen Filterdicken gehörigen Werte in gleichem Ordinaten-, aber anderem Abszissenmaßstab eingetragen, als alle übrigen Werte.

der Kurve ist ebenfalls geradlinig; also auch die *Ra B*-Strahlen werden bei bestimmten Filterdicken nach einem Exponentialgesetz absorbiert. Die Logarithmen der Strahlungsintensitäten bei geringen Filterdicken liegen ziemlich unregelmäßig. Das ist aber bei der ungenauen Bestimmung von k' in Tab. 4 auch weiter nicht zu verwundern. Immerhin läßt sich aus den gefundenen Werten ersehen, daß von *Ra B* Strahlen äußerst geringer Durchdringungsfähigkeit ausgesandt werden. Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Ablenkungsversuchen wurden diese Strahlen durch die Aluminiumfilter völlig absorbiert. Trotzdem dürfen wir wohl annehmen, daß es β -Strahlen sind,

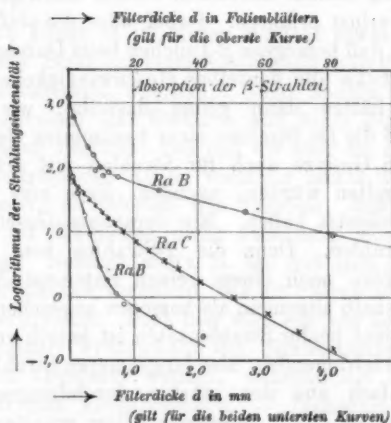


Fig. 15.

da Bronson¹⁾ nachgewiesen hat, daß von *Ra B* keine α -Strahlen ausgehen.

Der letzte Teil der *Ra B*-Kurve in Fig. 15 ließ sich leider nicht weiter als bis zu 2 mm verfolgen, da die Intensität der Strahlung dann so geschwächt war, daß die bei 1' Aktivierungsdauer erhaltenen Abklingungskurven nicht mehr mit genügender Sicherheit zur Bestimmung von k' der Tab. 4 benutzt werden konnten. Interessant ist, daß sich bei den Filterdicken von 1—2 mm k' überhaupt nicht mehr nachweisbar ändert; die

1) H. L. Bronson, Phil. Mag. (6) 11. p. 806. 1906.

noch vorhandenen Ra *B*- und Ra *C*-Strahlen haben also gleiche Durchdringungsfähigkeit. Übrigens tragen bei dieser Filterdicke die Ra *B*-Strahlen noch einen recht beträchtlichen Prozentsatz, nämlich 10 Proz., zur Gesamtstrahlung bei.

Daß die β -Strahlen bei bestimmten Filterdicken nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert werden, ist bei unseren Anschauungen über die Natur dieser Strahlen nicht leicht zu erklären. Wir halten die β -Strahlen für fortgeschleuderte Elektronen, die alle dieselbe Ladung besitzen und sich nur durch ihre Geschwindigkeit voneinander unterscheiden. Beim Durchgang durch Materie sollen die Strahlen, wie wir vorläufig einmal annehmen wollen, einen gewissen Geschwindigkeitsverlust erfahren. Dabei wäre die einfachste spezielle Annahme, daß homogene β -Teilchen beim Durchgang durch dieselbe Filterdicke alle denselben Geschwindigkeitsverlust erleiden. Wir hätten dann genau dasselbe, wie bei den α -Strahlen, daß die für Strahlen einer bestimmten Geschwindigkeit gefundenen Gesetze auch für Strahlen mit größerer Geschwindigkeit gelten würden, nachdem diese eine bestimmte Filterdicke durchsetzt haben. Ein derartiges Gesetz gilt nun nicht für β -Strahlen. Denn die β -Strahlen vom Uran und Aktinium¹⁾ werden nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert und deshalb allgemein als homogen angesehen. Der Absorptionskoeffizient beider Strahlenarten ist jedoch verschieden: die weniger durchdringenden, also langsameren Strahlen können also nicht einfach aus den stärker durchdringenden, also schnelleren Strahlen durch vorgelegte Filter erhalten werden.²⁾

Wir müssen deshalb die Voraussetzung fallen lassen, daß die Beeinflussung der β -Strahlen durch Filter in einer gleichmäßigen Geschwindigkeitsverminderung beruht. Dagegen kommen wir formal zu einem Exponentialgesetz unter der Annahme, daß durch aufeinanderfolgende gleichdicke Schichten jedesmal derselbe Prozentsatz sämtlicher vorhandenen Strahlen vernichtet wird, während die übrigen unbeeinflusst hindurchfliegen. Der im Exponenten auftretende Faktor, das Verhältnis zwischen den in der Einheit der Schichtdicke vernichteten und

1) Vgl. T. Godlewski, Phil. Mag. (6) 10. p. 375. 1905.

2) Daß langsame β -Strahlen weniger durchdringend sind als schnelle, geht z. B. aus Abschnitt 6 und Fig. 15 hervor.

den jeweils vorhandenen Teilchen („Absorptionskoeffizient“) müßte dann unabhängig von der Filterdicke, aber abhängig von der Geschwindigkeit sein. Denn so erklärt sich die Unabhängigkeit des Durchdringungsvermögens von der Filterdicke und das verschiedene Verhalten der einzelnen Strahlengruppen. Übrigens ist es durchaus nicht nötig, daß die kinetische Energie der Strahlen völlig vernichtet, d. h. in eine andere Energieform (z. B. Wärme) umgesetzt wird. Es genügt, wenn die meßbare Strahlungsenergie vernichtet wird. Das wird z. B. der Fall sein, wenn die Strahlen aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt werden, also nicht mehr ins Elektrometer gelangen (scattering¹⁾).

Freilich klingt es im ersten Moment etwas unwahrscheinlich, daß die Strahlen beim Durchgang durch feste Materie ihre Geschwindigkeit überhaupt nicht ändern sollen. Wenn wir aber bedenken, daß Elektron und Atom ganz verschiedene Größenordnung besitzen, und daß wir über die zwischen beiden Gruppen auftretenden Kräfte vorläufig nichts Bestimmtes aussagen können, so müssen wir zugeben, daß ein derartiges Verhalten der β -Teilchen nicht außerhalb jeder Wahrscheinlichkeit liegt. Nehmen wir z. B. an, daß sich β -Teilchen und fester Filter ähnlich verhalten, wie ein Sternschnuppenschwarm und ein Sternsystem. Auch hier wird ein (von der Geschwindigkeit abhängiger) Prozentsatz der Sternschnuppen völlig aus seiner Bahn abgelenkt werden, während die übrigen so gut wie unbeeinflusst hindurchgehen. — Immerhin macht es bei solchen Hilfsvorstellungen Schwierigkeiten, die Energieabgabe der Strahlen in Gasen, d. h. den Mechanismus der Ionisation zu erklären. Es wird deshalb noch weiterer Versuche, vor allem Ablenkungsversuche im Magnetfeld, bedürfen, um Beweise für die Richtigkeit der hier gemachten Annahmen zu erbringen.²⁾

1) Ähnliche Ansichten hat bereits Bragg [Phil. Mag. (6) 8. p. 719. 1904] ausgesprochen.

2) Die Eigenschaften der β -Strahlen würden sich am ungezwungensten unter der Annahme erklären lassen, daß sich die Strahlen außer in ihrer Geschwindigkeit auch in ihrer Natur voneinander unterscheiden. Das widerspricht aber allen unseren heutigen elektronentheoretischen Anschauungen von der Gleichheit der kleinsten Elektrizitätsteilchen, der Elektronen. Denkbar sind freilich Polymerisationen (Zusammenballen) von Elementarquanten (vgl. z. B. P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 570. 1900).

Jedenfalls steht die Tatsache fest, daß bestimmte β -Strahlgruppen einen von der Filterdicke unabhängigen Absorptionskoeffizienten besitzen. Da wir nun gefunden haben, daß unsere Radiumstrahlen innerhalb gewisser Filterdicken nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert werden, so liegt die Annahme nahe, daß unter den Strahlen sich eine Gruppe mit konstantem Absorptionskoeffizienten befindet. Ja, wir können sogar weiter gehen und fragen, ob es nicht möglich ist, bei jeder radioaktiven Umwandlung nur einige wenige β -Strahlgruppen mit konstantem Absorptionskoeffizienten anzunehmen. Dann müssen sich die in Tab. IV gefundenen Zahlenwerte für J_B und J_C nach der Formel darstellen lassen:

$$J = a_1 e^{-\nu_1 d} + a_2 e^{-\nu_2 d} + \dots,$$

wo a und ν bestimmte Konstanten bedeuten. Ich habe die Rechnung durchgeführt bei den Ra B-Strahlen nach der Gleichung:

$$J_B = 1100 \cdot e^{-890 d} + 88 e^{-80 d} + 2,5 \cdot e^{-13,1 d}$$

und für die β -Strahlen von Ra C nach der Gleichung:

$$(J_C)_\beta = 49 \cdot e^{-53 d} + 25 \cdot e^{-13,1 d} \quad 1)$$

Die Nebeneinanderstellung der berechneten und gefundenen Werte ist in Tab. 8 und Fig. 15 gegeben. In der Figur sind die ausgezogenen Linien berechnet.

Wir sehen, daß für Filterdicken von 0,05 bis 0,7 mm bei den Ra B-Strahlen die experimentellen und die nach der Formel berechneten Werte gut übereinstimmen. Bei kleineren und größeren Filterdicken können wir nichts Bestimmtes aussagen, da die experimentell bestimmten Werte unsicher sind. Bei den Ra C-Strahlen ist für die geringen Filterdicken der Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen Werten ziemlich groß und es erscheint fraglich, ob man ihn nur durch Versuchsfehler erklären darf. Immerhin muß man bedenken, daß $(J_C)_\beta$ nicht durch direkte Messungen, sondern auf umständliche Weise indirekt bestimmt ist.

1) Die Einheit der Zahlenwerte im Exponenten ist cm^{-1} . Die Filterdicken, durch welche die Intensität der Strahlung jedesmal um die Hälfte herabgesetzt wird, ist für die einzelnen Gruppen bei den Ra B-Strahlen: 0,0078; 0,087 und 0,53 mm und bei den Ra C-Strahlen: 0,131 und 0,53 mm.

Tabelle 8.

Entwicklung der β -Strahlaktivität nach Experimentalreihen.
(Vgl. Fig. 15.)

Filterdicke d	J_{β}		Filterdicke d	$(J_{\beta})_{\beta}$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0 Blatt	1200	1190	0 mm	—	74,0
3 "	550	492	0,05 "	60,1	61,2
6 "	196	215	0,10 "	47,6	50,9
8 "	135	152	0,20 "	35,0	36,3
9 "	88,5	127	0,29 "	26,9	27,9
10 "	100	109	0,39 "	20,9	21,3
11 "	78,6	95	0,51 "	16,7	16,2
12 "	83,2	84	0,61 "	14,4	13,3
14 "	76,0	72	0,70 "	11,9	11,2
27 " ¹⁾	41,9	41,2	0,80 "	9,8	9,50
0,2 mm	17,9	19,0	1,03 "	6,55	6,90
0,3 "	9,5	9,5	1,55 "	3,22	3,30
0,4 "	5,4	5,0	2,03 "	1,74	1,75
0,5 "	2,9	2,9	2,55 "	0,93	0,90
0,6 "	1,90	1,83	3,05 "	0,48	0,46
0,7 "	1,20	1,31	3,55 "	0,24	0,24
0,8 "	0,79	1,02	4,05 "	0,14	0,13
1,0 "	0,72	0,71			
1,5 "	0,39	0,35			
2,0 "	0,24	0,18			

Natürlich ist es — selbst vorzüglichste Übereinstimmung zwischen Formel und Experiment vorausgesetzt — sehr fraglich, ob die Verteilung der β -Strahlintensität auf zwei oder drei „homogene“ Strahlengruppen wirklich eine physikalische oder nur eine rechnerische Bedeutung hat.²⁾

Der Absorptionskoeffizient der β -Strahlen vom Radium schwankt nach Eve³⁾ zwischen 65 cm^{-1} und 16 cm^{-1} ; Godlewski⁴⁾ gibt für den unteren Extremwert $11,6 \text{ cm}^{-1}$ an. Der in

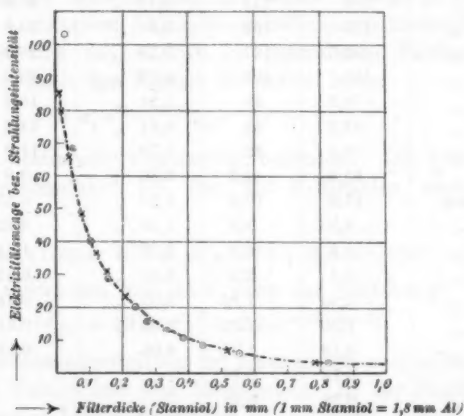
1) 27 Blatt = 0,10 mm.

2) Sowie wir übrigens annehmen, daß es verschiedene β -Strahlengruppen — und es mögen deren unendlich viele sein — mit konstantem Absorptionskoeffizienten gibt, behalten unsere vorhin gemachten Annahmen zur Erklärung des Absorptionsgesetzes ihre Gültigkeit.

3) A. S. Eve, Phil. Mag. (6) 8. p. 679. 1904.

4) l. c.

dieser Arbeit gefundene untere Extremwert für beide Strahlenarten, $13,1 \text{ cm}^{-1}$, liegt zwischen dem Godlewskischen und Eveschen Wert. Der obere Grenzwert von Eve, 65 cm^{-1} , liegt zwischen den hier gefundenen Werten 80 cm^{-1} und 53 cm^{-1} . Das ist leicht erklärlich, weil Eve die gemeinsame Wirkung der Ra B- und Ra C-Strahlen beobachtete und bei seiner Versuchsanordnung die sehr wenig absorbierbaren Strahlen mit $\nu = 890 \text{ cm}^{-1}$ gar nicht in Frage kamen.



Elektrizitätsmenge und Ionisationsvermögen.

— x — x — x Elektrizitätsmenge nach Seitz.

o o o Strahlungsintensität $J_B + J_C$ nach Tab. 4.

Fig. 16.

Die von Ra B ausgehenden langsamen β -Strahlen sind schon von verschiedenen Beobachtern an festen Radiumpräparaten bemerkt worden. Ich erinnere vor allem an die Beobachtungen von Seitz¹⁾, der die von den β -Strahlen mitgeführte Ladung maß, nachdem die Strahlen verschieden starke Stanniolschichten durchsetzt hatten. Ich habe nach den Seitzschen Zahlen die Fig. 16 gezeichnet, in der als Abszisse die Filterdicke, als Ordinate die durch die absorbierende Schicht

1) W. Seitz, Physik. Zeitschr. 5. p. 395. 1904; vgl. auch E. Rutherford, Radioactivity, 2. Aufl. p. 137. 1905.

hindurchgedrungene Elektrizitätsmenge in relativem Maße aufgetragen ist. Nimmt man an, daß Stanniol von der Dicke 1 so stark absorbiert wie Aluminium von der Dicke 1,8 — das folgt aus den Seitzschen Zahlen —, so ist auffallend, wie eng sich die von Seitz gefundenen Werte an die nach Tab. 4 gezeichnete Kurve $J_B + J_C$ anschließen.¹⁾ Die von den β -Teilchen beim Durchgang durch Luft abgegebene Ionisationsenergie scheint also der Ladung dieser Teilchen proportional zu sein. Und das würde sich durch die vorhin gemachte Annahme erklären lassen, daß beim Durchgang durch Materie ein ganz bestimmter Prozentsatz sämtlicher Teilchen absorbiert wird.

Die Erörterung einer Frage hat an dieser Stelle noch Interesse: Werden bei der Umwandlung von Ra B mit den langsamen β -Teilchen auch γ -Strahlen ausgelöst? Zu den durchdringendsten β -Strahlen von Ra C gehören γ -Strahlen von ca. 100 mal geringerer Ionisationswirkung und ca. 100 mal stärkerem Durchdringungsvermögen. (Dies gilt angenähert auch für die β - und γ -Strahlen der anderen radioaktiven Substanzen.) Wenn wir dieses Verhältnis auch für die zu den langsamen β -Strahlen ($\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$) gehörenden γ -Strahlen annehmen wollten, so hätten sich diese Strahlen bei einer Filterdicke von 1 mm bemerkbar machen müssen. Dann hätte nämlich in Tab. 4 K' von 1 mm an mit wachsenden Filterdicken stetig kleiner werden und J_B annähernd konstant bleiben müssen. Tatsächlich haben wir gerade das Umgekehrte beobachtet: K' bleibt konstant und J_B wird kleiner. Diese Versuche geben also nicht den geringsten Anhalt dafür, daß gleichzeitig mit den langsamen β -Strahlen auch γ -Strahlen ausgesandt werden.

Das steht völlig in Übereinstimmung mit Versuchen von St. Meyer und E. v. Schweidler²⁾ über die Absorption der von Ra E ausgehenden Strahlen. Sie fanden, daß von Ra E wenig durchdringende β -Strahlen vom Absorptionskoeffizienten 44 cm^{-1} (für Aluminium) ausgehen und daß die eventuelle

1) Wenn bei geringen Filterdicken die Seitzschen Werte kleiner sind, als die hier gefundenen, so ist das leicht erklärlich: ein Teil der wenig durchdringenden β -Strahlen wird durch das feste Radiumpräparat selbst absorbiert.

2) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Wien. Anz. 1906. p. 161; Beibl. 30. p. 977. 1906.

γ -Strahlung höchstens 0,3 Promille der β -Strahlung ausmachen kann. Auch Eve¹⁾ konnte feststellen, daß von Ra E keine oder nur schwach durchdringende γ -Strahlen ausgesandt werden. Ob freilich die durchdringendsten Strahlen von Ra B selbst sehr wenig durchdringende γ -Strahlen sind oder ob durch sie durchdringende γ -Strahlen ausgelöst werden, kann aus den hier mitgeteilten Versuchen nicht entschieden werden.

In Tab. 4 ist die von jeder einzelnen Strahlenart verursachte Ionisation für alle Filterdicken in denselben (willkürlichen) Einheiten ausgedrückt. Aus diesen Zahlen können wir leicht berechnen, wie groß bei einer bestimmten Filterdicke der auf jede einzelne Strahlenart fallende Prozentsatz der jeweils gemessenen Gesamtionisation ist. Diese Berechnung (die natürlich nur für unsere Versuchsanordnung gilt) ist in Tab. 9 bis zu Filterdicken von 2 mm durchgeführt. Für größere Filterdicken können wir über die Verteilung der Strahlungsintensität auf Ra B und Ra C nichts aussagen (vgl. Anm. 1 auf p. 650).

Tabelle 9.

Verteilung der durchgelassenen Gesamtstrahlung auf die einzelnen Strahlenarten.

d	J_A	J_B	$(Jc)_\alpha$	$(Jc)_\beta$	$(Jc)_\gamma$
0	40 Proz.	6,6 Proz.	53 Proz.	0,4 Proz.	0,0037 Proz.
9 Blatt	0 „	9,1 „	84,5 „	6,4 „	0,060 „
0,1 mm	„	46,4 „	0 „	52,8 „	0,74 „
0,5 „	„	14,3 „	„	82,2 „	3,3 „
1,0 „	„	9,1 „	„	82,6 „	8,4 „
2,0 „	„	9,2 „	„	65,4 „	25,4 „
		0 „			100 „
> 8 „	„	bis 10 „	(?) „	—	bis 90 „
					(?) „

Die Tab. 9 ist auch bei Aktivitätsbestimmungen fester, in Glas oder sonstwie eingeschlossener Radiumpräparate zu gebrauchen. Von einem nicht zu alten Radiumpräparat werden nämlich außer vom „aktiven Niederschlag mit schnellem Zerfall“ nur noch bei der Umwandlung des Radiums selbst und der Emanation α -Strahlen ausgesandt. Diese Strahlen sind

1) A. S. Eve, Sill. Journ. (4) 22. p. 4. 1906.

weniger durchdringend als die von Ra A, sie werden also durch 9 Blatt Folie völlig absorbiert. Bei direkter Wirkung läßt sich die auf jede Strahlenart kommende Strahlungsenergie wieder ganz ähnlich wie auf p. 644 aus den bekannten Ionisierungsbereichen berechnen.¹⁾ Unter Zugrundelegung der Bronsonschen Zahlen ergibt sich, daß auf Radium selbst 18,5 Proz., auf die Emanation 21,7 Proz., auf Ra A 23,9 Proz., auf Ra B 4,0 Proz. und auf Ra C 31,9 Proz. der gesamten Strahlungsintensität kommt.

Bei einem in fester Hülle eingeschlossenen Radiumpräparat setzt sich fast die gesamte Strahlungsintensität in Wärme um. Nun sind direkte Messungen der bei den einzelnen Umsetzungen entstehenden Wärmemengen von Rutherford und Barnes²⁾ gemacht. Es wird angegeben, daß auf Radium selbst 25 Proz., auf Emanation und Ra A zusammen 44 Proz. und auf Ra C 31 Proz. der gesamten entwickelten Wärme entfällt. Doch sagt Rutherford selbst, „daß es nicht leicht ist, genau die relative Aktivität von jedem einzelnen der aktiven Produkte zu bestimmen“. Vielleicht haben deshalb die hier auf indirektem Wege gefundenen Zahlen mehr Anspruch auf Richtigkeit als die anderen, die mit Hilfe von schwierigen Experimenten ermittelt sind.³⁾

VIII. Teil.

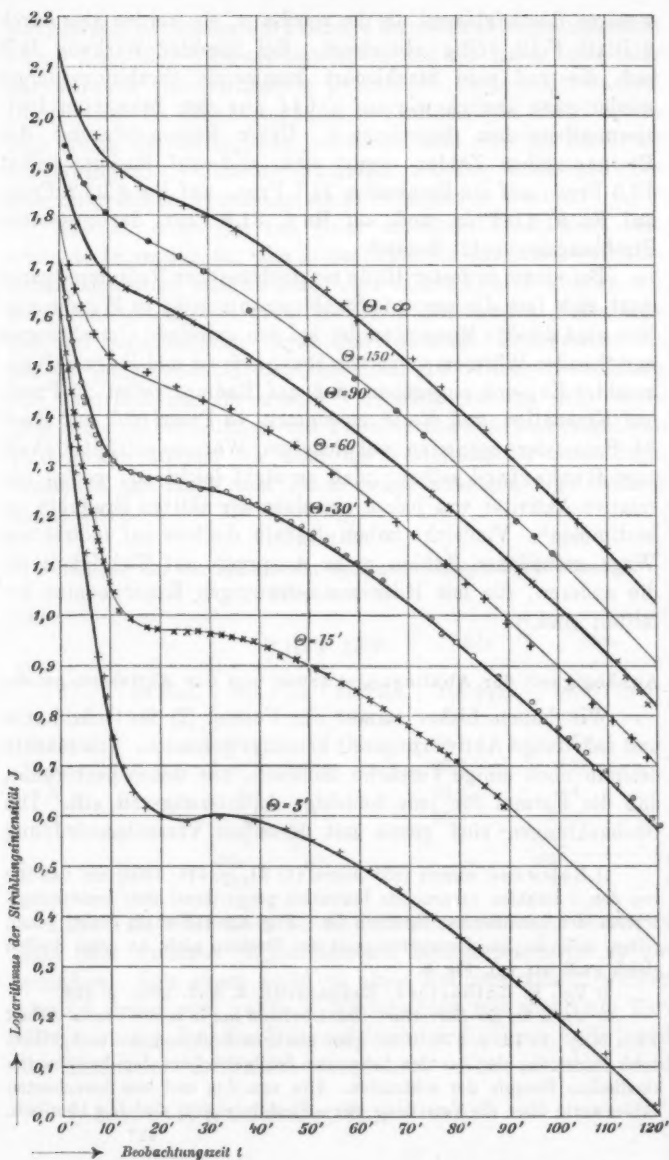
Abhängigkeit der Abklingungskurven von der Aktivierungszeit.

Wir haben bisher immer die Formel (2) für sehr kurze und sehr lange Aktivierungszeit bestätigt gefunden. Ich möchte deshalb noch einige Versuche mitteilen, aus denen hervorgeht, daß die Formel für jede beliebige Aktivierungszeit gilt. Die Beobachtungen sind genau mit derselben Versuchsanordnung

1) Boltwood nimmt (Sill. Journ. (4) 21. p. 414. 1906) an, daß die von den α -Strahlen verursachte Ionisation proportional dem Ionisierungsbereich der betreffenden Strahlen ist. Das kann deshalb nicht genau gelten, weil die Ionisierungsfähigkeit der Strahlen nicht an allen Stellen gleich groß ist; vgl. Fig. 5.

2) Vgl. E. Rutherford, Radioactivity, 2. Aufl. 1905. p. 428.

3) *Anm. bei der Korrektur*: Rutherford hat in seiner letzten Arbeit [Phil. Mag. (6) 12. p. 370. 1906] ganz ähnliche Rechnungen durchgeführt unter Benutzung der aus den bekannten Ionisationsbereichen berechneten kinetischen Energie der α -Strahlen. Die von ihm und hier berechneten Zahlenwerte über die Verteilung der α -Strahlintensität sind fast identisch.



Abhängigkeit der Abklingungskurven von der Aktivierungszeit Θ
bei direkter Wirkung der Strahlen.

Fig. 17.

wie früher (vgl. Abschnitt 1) gemacht. Und zwar wurde jedesmal die direkte Wirkung der Strahlen ohne Anwendung von Filtern beobachtet. Die Beobachtungen sind in Fig. 17 zusammengestellt, in der die ausgezogenen Kurven unter Zugrundelegung der Formel (2)

$$J = k_2(k'' A + B + k' C) \text{ mit } k'' = 6,0 \text{ und } k' = 8,0$$

gezeichnet sind (vgl. Tab. 4, I).

Wir sehen aus Fig. 17, daß die beobachteten und berechneten Werte auch hier vorzüglich übereinstimmen. Wir können das als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der nach der Rutherfordschen Theorie berechneten Formeln (1) und (2) und für die Genauigkeit der hier gefundenen Konstanten k' und k'' ansehen.

Da man bei der Charakterisierung irgend einer unbekannten radioaktiven Substanz sehr oft die Abklingungskurven für den aus der Emanation entstehenden aktiven Niederschlag braucht, sind in Tab. 10 die Koeffizienten zusammengestellt, mit denen die Glieder $e^{-\lambda t}$ der Gleichung (2) zu multiplizieren sind, wenn man sie in der Form schreibt:

$$J = a \cdot e^{-\lambda_1 t} + b \cdot e^{-\lambda_2 t} + c \cdot e^{-\lambda_3 t}.$$

In der letzten Vertikalreihe von Tab. 10 steht J für $t = 0$; d. h. die Aktivität, die auf einem beliebigen Körper nach der Zeit Θ in einem emanationshaltigen Gefäß induziert wird. (Bei Vergleichsmessungen sind natürlich jedesmal dieselben Be-

Tabelle 10.

Werte für $J = a \cdot e^{-\lambda_1 t} + b \cdot e^{-\lambda_2 t} + c \cdot e^{-\lambda_3 t}$
bei direkter Strahlwirkung.

Θ	a	b	c	J für $t = 0$
1'	1,24	0,886	- 0,893	1,23
5	4,14	4,22	- 4,18	4,18
15	5,86	11,19	- 10,62	6,43
30	6,06	18,71	- 16,80	7,97
60	"	27,30	- 22,65	10,71
90	"	31,21	- 24,80	12,67
120	"	33,00	- 25,25	13,81
150	"	33,90	- 25,50	14,46
∞	"	34,60	- 25,65	15,00

dingungen zu erfüllen.) Außerdem sind in Tab. 11 die numerischen Werte von J der Gleichung (2) für verschiedene Aktivierungs- und Beobachtungszeiten berechnet. Aus praktischen Gründen sind in Tab. 11 gleich die Briggschen Logarithmen bez. deren Mantissen gegeben.¹⁾

Tabelle 11.

Logarithmen (Mantissen) für die Abklingung der aktiven Materie
(direkte Messung).

θ	1'	5'	15'	30'	60'	90'	120'	150'	∞
0'	091	621	808	901	030	102	140	160	176
2	896	433	644	775	940	024	068	108	107
5	628	179	444	630	843	941	990	014	037
8	389	978	308	550	788	893	942	968	991
10	263	875	245	518	765	871	917	949	968
12	159	792	212	495	750	860	905	931	952
15	065	732	188	476	732	840	889	912	939
18	019	708	176	471	722	824	870	895	914
20	002	696	176	467	715	816	862	885	906
25	996	696	173	458	694	792	834	858	877
30	001	701	170	446	675	766	810	829	849
35	997	698	158	429	650	740	778	800	816
40	990	684	143	408	623	706	745	765	782
50	956	646	100	352	558	638	678	692	707
60	907	594	039	289	486	562	597	614	627
70	842	525	971	213	408	479	512	528	542
80	768	453	892	133	322	393	423	441	452
90	688	373	810	047	233	303	332	346	360
100	604	288	722	959	140	207	237	251	263
120	428	107	540	775	950	017	045	058	071
150	134	816	246	476	648	712	738	752	766
180	830	508	936	164	334	398	424	436	447
210	516	193	621	847	016	077	102	114	124
240	196	876	301	526	695	754	779	791	800

Wir sehen aus diesen Tabellen, daß sich die Abklingungskurven bei $2\frac{1}{2}$ stündiger und sehr langer Aktivierungsdauer kaum mehr unterscheiden.

1) Die Kennziffer ist bei den Relativmessungen gleichgültig; in einer einzelnen Reihe ist eine Verwechselung ausgeschlossen.

Natürlich gelten die beiden Tabellen nur für unsere Versuchsanordnung. Bei kleineren Zerstreuungsgefäßen wird sich k'' dem Werte von k , d. h. 8,0, nähern, bei größeren Gefäßen kommt die Ra *B*-Strahlwirkung mehr zur Geltung, so daß k'' und k beide kleiner werden. Freilich sind die Unterschiede mit den hier gegebenen Werten nur gering und in den meisten Fällen zu vernachlässigen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. In einem emanationshaltigen Gefäß schlägt sich auf einem ungeladenen Metall nur Ra *A* nieder. Aus Ra *A* bildet sich sukzessive Ra *B* und Ra *C*.

2. Für die gleichzeitige Abklingung dieser aktiven Substanzen können unter den Voraussetzungen der Rutherford'schen Zerfallstheorie Formeln aufgestellt werden, die sich für beliebige Aktivierungszeiten und beliebige Filterdicken experimentell bestätigen lassen.

3. Die Trennung der auf Ra *A*, Ra *B* und Ra *C* fallenden Strahlwirkung ist für jede Filterdicke durch eine Analyse der bei kurzer Aktivierungszeit erhaltenen Abklingungskurven möglich.

4. Die α -Teilchen von Ra *A* und Ra *C* verlieren nach Durchgang durch eine bestimmte Filterdicke, nämlich durch 8,5 bez. 12,4 Blatt Aluminiumfolie, plötzlich ihre ionisierende Wirkung. Die hier gefundene Ionisationskurve, welche die Abnahme der Ionisationsenergie der α -Strahlen mit der Filterdicke veranschaulicht, läßt sich aus den mit der Bragg'schen Methode gefundenen Resultaten berechnen.

5. Die Ionisationsenergie der α -Strahlen von Ra *A* im Vergleich zu denen von Ra *C* läßt sich aus der Ionisationskurve der Ra *C*-Strahlen und aus den bekannten Ionisationsbereichen der Ra *A*- und Ra *C*-Strahlen berechnen.

6. Die Strahlwirkung von Ra *B* und die β -Strahlwirkung von Ra *C* läßt sich unter der Annahme von drei bez. zwei Strahlengruppen erklären, von denen jede einzelne nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert wird. Die betreffenden

Absorptionskoeffizienten sind für Aluminium bei den Ra B-Strahlen:

$$\nu_1 = 890 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_2 = 80 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_3 = 13,1 \text{ cm}^{-1},$$

bei den Ra C-Strahlen:

$$\nu_1 = 53 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_2 = 13,1 \text{ cm}^{-1}.$$

7. Die Ra B-Strahlen mit dem Absorptionskoeffizienten $\nu_2 = 80 \text{ cm}^{-1}$ sind β -Strahlen, die im magnetischen Feld stärker abgelenkt werden, als die β -Strahlen von Ra C. Über die anderen Ra B-Strahlgruppen kann vorläufig nichts Bestimmtes ausgesagt werden; höchstwahrscheinlich sind es auch β -Strahlen.

8. Das Exponentialgesetz für die Absorption der β -Strahlgruppen, sowie die Tatsache, daß die von den β -Teilchen transportierte Elektrizitätsmenge der beim Durchgang durch Luft abgegebenen Ionisationsenergie proportional ist, läßt sich unter der Annahme erklären, daß von der absorbierenden festen Materie ein ganz bestimmter Prozentsatz sämtlicher Strahlen aufgehalten (bez. abgelenkt) wird, während die übrigen unbeeinflusst hindurchgehen.

9. Durchdringende γ -Strahlen konnten beim Zerfall von Ra B nicht nachgewiesen werden.

Gießen, 29. August 1906, Physik. Inst. der Universität.

(Eingegangen 30. August 1906.)

2. Weitere Mitteilungen über das Saitengalvanometer. Analyse der saitengalvanometrischen Kurven. Masse und Spannung des Quarzfadens und Widerstand gegen die Fadenbewegung; von W. Einthoven.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Leiden.)

(Fortsetzung von p. 514.)

Zweiter Teil.

Inhalt: 6. Analyse einiger Kurven. — 7. Absolute Maße der Saitenmasse und des Widerstandes gegen die Saitenbewegung. — 8. Die Spannung des Quarzfadens. — 9. Die Brauchbarkeit des Saitengalvanometers für bestimmte Zwecke.

6. Analyse einiger Kurven.

Wir geben in diesem Kapitel die Resultate einiger der durch uns ausgeführten Analysen wieder. Die betreffenden Kurven wurden registriert, während plötzlich eine bekannte, konstant bleibende Potentialdifferenz zwischen den Enden des Quarzfadens angebracht wurde.

Die erste der hier näher zu besprechenden Kurven ist bei ziemlich geringer Spannung des Quarzfadens, das ist also bei ziemlich empfindlicher Einstellung des Galvanometers, registriert worden. Ordin. $1 \text{ mm} = 1,87 \times 10^{-9} \text{ Amp.}$ oder die Empfindlichkeit $c = 535$. Die Bewegungsgeschwindigkeit der empfindlichen Platte ist $V = 500 \text{ mm pro Sek.}$, also ist Absz. $1 \text{ mm} = 2 \sigma$.

Wir stellen den Augenblick des Beginns des elektrischen Stromes auf $t = 0$. Nun werden bei $t = 1 \sigma, 2 \sigma, 3 \sigma$ etc. die Neigungswinkel der Kurve gemessen. In der untenstehenden Tab. VII findet man in der ersten Kolumne den Wert von t ausgedrückt in Tausendsteln einer Sekunde, während in die zweite Kolumne der Wert der Tangente v der zur selben Zeit vorhandenen Neigungswinkel eingetragen ist.

In die dritte Kolumne sind die Werte des Produktes rcv aufgenommen, die auf folgende Weise berechnet worden sind. Im Beugepunkt der Kurve ist der Krümmungsradius $\varrho = \infty$.

Tabelle VII.
(Seite 10, Platte A 22.)

1	2	3	4	5	6
t in Tausend- steln einer Sekunde	v	rcv	q in mm. Gemessen	q in mm. Berechnet	Unterschied zwischen dem gemessenen u. d. berechn. Werte von q in mm
0	—	—	24,6	—	—
1	0,762	12,7	24,2	17,8	-6,4
2	0,868	14,5	23,8	21,7	-2,1
3	1,000	16,7	23,3	23,4	0,1
4	1,083	18,1	22,7	23,8	1,1
6	1,238	20,7	21,4	20,7	-0,7
—	(1,236)	(20,7)	(20,7)	(20,7)	(0)
8	1,235	20,7	20,1	20,7	0,6
10	1,139	19,1	18,9	18,4	-0,5
12	1,103	18,5	17,7	17,9	0,2
14	1,028	17,2	16,6	16,4	-0,2
16	0,945	16,0	15,5	15,5	0
18	0,926	15,5	14,5	15,0	0,5
20	0,856	14,2	13,6	13,6	0
22	0,798	13,4	12,7	13,0	0,3
24	0,770	12,9	11,9	—	1,0
26	0,705	11,8	11,1	—	0,7
28	0,680	11,4	10,4	—	1,0
30	0,615	10,3	9,7	—	0,6
32	0,572	9,6	9,1	—	0,5
34	0,541	9,1	8,5	—	0,6
36	0,501	8,4	8,0	—	0,4
38	0,481	8,1	7,5	—	0,6
40	0,451	7,6	7,1	—	0,5
42	0,423	7,1	6,5	—	0,6
44	0,398	6,7	6,2	—	0,5
46	0,368	6,2	5,8	—	0,4
48	0,361	6,0	5,4	—	0,6
50	0,350	5,9	5,1	—	0,8
52	0,311	5,2	4,7	—	0,5
54	0,303	5,1	4,4	—	0,7
56	0,279	4,7	4,1	—	0,6
66	0,181	3,0	2,8	—	0,2
76	0,135	2,3	2,0	—	0,3
86	0,0945	1,6	1,5	—	0,1
96	0,0682	1,1	1,0	—	0,1

An dieser Stelle ist nach Formel (13)

$$(13) \quad r = \frac{q}{c v}$$

oder

$$r c = \frac{q}{v},$$

so daß aus den Beträgen, die q und v hier zeigen, der Wert $r c$ berechnet werden kann. Für jeden anderen Punkt der Kurve wird dann der konstante Betrag $r c$ mit dem für diesen Punkt geltenden Wert von v multipliziert.

In der vierten Kolumne findet man als direkte Messungsergebnisse die Werte von q angegeben, welche die Abstände des Saitenbildes von der zweiten Gleichgewichtslage darstellen.

In der fünften Kolumne sind die Werte von q verzeichnet, so wie sie nach Formel (28a) berechnet worden sind

$$(28a) \quad q = c r v + c m \frac{\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{\vartheta},$$

während in der sechsten Kolumne der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Werten von q wiedergegeben ist.

Obenstehende Formel (28a) bedarf einer näheren Erklärung. Sie ist dadurch erzielt, daß in Formel (11) der Wert $(1 + v^2)^{1/2} / \rho$ durch $(\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha) / \vartheta$ ersetzt worden ist.

Wie oben schon bemerkt wurde, ist $(1 + v^2)^{1/2} / \rho$ oder $d^2 q / dt^2$ nichts anderes als der Ausdruck für die Beschleunigung. Da wir als die einzige Methode, ρ zu messen, die Messung von zwei Winkeln α und β angewandt haben (vgl. Fig. 2), können wir, nachdem diese Winkel doch einmal bekannt sind, mit Hilfe ihrer Tangenten auch direkt einen Ausdruck finden, der annäherungsweise die Beschleunigung wiedergibt.

Die Geschwindigkeit im Punkte p_1 (vgl. Fig. 2) wird durch $\operatorname{tg} \alpha$, im Punkte p_2 durch $\operatorname{tg} \beta$ wiedergegeben. Der Unterschied in der Geschwindigkeit ist $\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha$. Nehmen wir an, daß während der Zeit ϑ die Beschleunigung konstant ist, so wird diese ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{\vartheta}.$$

Dadurch, daß wir Formel (28a) an Stelle von Formel (11) anwenden, vereinfachen wir die Berechnung bedeutend. Erstens wird das Aufsuchen der Sinusse von α und β überflüssig, während die Tangenten dieser Winkel, die doch nötig gewesen sind, um crv zu bestimmen, schon bekannt sind. Und zweitens brauchen die Werte von $(1 + v^2)^{1/2}$ nicht berechnet zu werden.

Die Daten, welche dazu gedient haben, den Wert der Beschleunigung zu bestimmen, sind in Tab. VIII aufgenommen. Auch findet man hier in der sechsten Kolonne den Unterschied zwischen rcv und dem gemessenen Wert von q , in der siebenten Kolonne den Betrag $cm(\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)/\vartheta$ und in der letzten Kolonne die algebraische Summe der Beträge der sechsten und siebenten Kolonne angegeben.

Wenn unsere Messungen eine absolute Genauigkeit hätten, müßten die Beträge von Kolonne 8 alle gleich Null sein.

Tabelle VIII.

(Seite 10, Platte A 22.)

1	2	3	4	5	6	7	8
t in Tausendsteln einer Sekunde	ϑ in mm	$\operatorname{tg} \alpha$	$\operatorname{tg} \beta$	$\frac{\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{\vartheta}$	Unterschied zwischen rcv u. den gemessenen Werten von q in mm	$\frac{cm(\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)}{\vartheta}$ in mm	Algebraische Summe d. Werte d. beiden vorigen Kolonnen in mm
1	1	(0,696) ¹⁾	0,836	0,167	-11,5	5,1	-6,4
2	1	0,762	1,000	0,238	-9,3	7,2	-2,1
3	1	0,863	1,083	0,220	-6,6	6,7	0,1
4	2	0,863	1,238	0,187	-4,6	5,7	1,1
6	—	—	—	(0)	-0,7	(0)	-0,7
8	—	—	—	(0)	0,6	(0)	0,6
10	2	1,235	1,103	-0,066	0,2	-0,7	-0,5
12	2	1,139	1,028	-0,055	0,8	-0,6	0,2
14	2	1,103	0,945	-0,079	0,6	-0,8	-0,2
16	2	1,028	0,926	-0,051	0,5	-0,5	0
18	2	0,945	0,856	-0,045	1,0	-0,5	0,5
20	2	0,926	0,793	-0,064	0,6	-0,6	0
22	2	0,856	0,770	-0,043	0,7	-0,4	0,3

1) α ist hier nach der Formel $\alpha = 2\gamma - \beta$ berechnet, worin γ den Neigungswinkel der Kurve, zur Zeit $t = 1$, vorstellt.

Bei der Berechnung der Tabellen VII und VIII ist die Korrektur vernachlässigt, die vorgenommen werden muß, sobald ein Skalenteil auf einer Abszisse nicht ebenso groß ist,

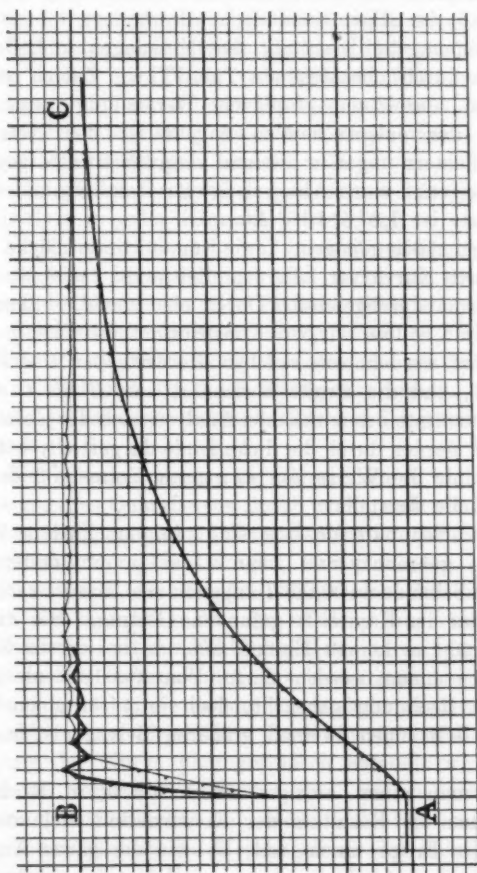


Fig. 3.
Seite Nr. 10, Photogr. A 22, Tab. VII und VIII. Absz. 1 Skt. = 2σ ,
Ordin. 1 Skt. = $1,87 \times 10^{-9}$ Amp.

wie ein Skalenteil auf einer Ordinate. Wir haben also angenommen, daß das Netz von Quadratmillimetern aus wirklichen Quadraten besteht, oder mit anderen Worten, daß $d = 1$. Dies hat keinen Einfluß auf die berechneten Werte von rcv ,

da die Korrektur von v diejenige von r kompensiert; aber auf die Beträge von $(\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)/\vartheta$ ist der Einfluß vorhanden. Die Unterschiede sind jedoch nicht von solcher Größe, daß sie die Korrektur notwendig machen würden. Das Bild der Analyse bleibt im allgemeinen doch unverändert.

Wir können die Resultate der Messungen und Berechnungen, die durch obenstehende Tab. VII in Ziffern wiedergegeben sind, durch eine graphische Darstellung veranschaulichen. In der entsprechenden Fig. 3 ist das Netz von Quadratmillimetern ungefähr zweimal vergrößert wiedergegeben. Ein Skalenteil auf einer Abszisse ist 2σ ; ein Skalenteil auf einer Ordinate ist $1,87 \times 10^{-9}$ Amp.

Die regelmäßig gebogene Linie von mittlerer Dicke stellt die registrierte Kurve vor. In dem Zeitpunkt $t = 0$ wird der konstante Strom durchgeleitet. Durch eine ideale, vollkommen genaue Analyse sollten wir zur Konstruktion von zwei geraden Linien geführt werden, von welchen die erste bei A senkrecht steigt bis B , und die zweite horizontal von B bis C weiter geht. Die Resultate der wirklichen Analyse nach der Kolumne 5 der Tab. VII werden durch die dicke Linie dargestellt, während die dünne Linie die Werte von rcv nach Kolumne 3 der genannten Tabelle darstellt.

Für die scheinbare Masse m sind zwei verschiedene Werte in Rechnung gebracht, und zwar ist m in den ersten vier Tausendsteln Sekunde auf 0,0567 angenommen, das ist sechsmal größer als der im Kapitel 3 gefundene Betrag. Bei $t = 6\sigma$ und $t = 8\sigma$ übt m keinen Einfluß aus, da bei diesen Zeiten $\varphi = \infty$ angenommen werden darf. Von $t = 10\sigma$ ab ist m aufs neue in Rechnung gebracht, doch jetzt für einen Wert von 0,0187, d. h. einen zweimal größeren Betrag als den von Kapitel 3.

Sobald man einen einzigen Wert für m in Rechnung bringt, werden die Resultate der Konstruktion viel weniger schön und die Frage taucht auf, ob wir die ganze Analyse nicht als wertlos betrachten müssen, nachdem sich ergibt, daß wir uns außerstande befinden, für m einen konstanten Betrag anzunehmen.

Wir bemerken dagegen erstens, daß, wie sofort noch näher hervorgehen wird, die Veränderung im Werte von m

allein bei großer Empfindlichkeit des Galvanometers, also bei geringer Spannung des Quarzfadens in Betracht kommt. Ferner kann auch bei der empfindlichsten Galvanometereinstellung noch ein bedeutender Teil der Analyse mit Erfolg angewendet werden. Denn praktisch wird eine Kurve, wie sie z. B. bei vielen elektrophysiologischen Untersuchungen erzielt werden kann, aus Teilen verschiedener Krümmung bestehen und immer eine Anzahl von Punkten aufweisen, worin $\rho = \infty$, oder die Beschleunigung gleich Null angenommen werden darf. In allen diesen Punkten braucht man mit m nicht zu rechnen. Da r mit großer Genauigkeit gemessen werden kann, ist hier die Analyse in jeder Hinsicht befriedigend.

Ferner wird überall, wo die Krümmung nicht zu stark und zugleich der Neigungswinkel nicht zu groß ist — in unserem Falle schon in allen Punkten, die später als 0,004 Sek. nach Stromschluß registriert worden sind —, mit Erfolg die durch uns entwickelte Analyse angewendet werden können, wie aus Tab. VII und Fig. 3 zur Genüge hervorgeht. Für jede bestimmte Quarzfadenspannung bringe man dabei einen bestimmten Wert für m in Rechnung.

Die Ursache, warum im allgemeinen m bei verschiedener Spannung des Quarzfadens durch einen anderen Betrag repräsentiert wird, kommt in Kapitel 8 näher zur Sprache. Wir müssen uns hier jedoch fragen, warum m auch noch wechseln kann, während die Empfindlichkeit des Galvanometers und damit die Spannung des Quarzfadens unverändert bleiben. Erstens haben wir zur Erklärung dieser unvorhergesehenen und einigermaßen befremdenden Erscheinung nach Fehlern in der Messung gesucht, die dadurch verursacht werden könnten, daß der nicht scharf abgebildete Rand des Quarzfadens bei einer Biegung der Kurve photographisch entstellt wird. Aber die hierdurch verursachten Fehler sind viel zu gering, die Erscheinung aufzuklären; sie werden außerdem auch größtenteils aufgehoben, sobald die Messungen an der unteren Kante des Saitenbildes durch diejenigen an der oberen Kante des Bildes kontrolliert werden.

Die wahrscheinlichste Erklärung muß, wie mir scheint, in der Ungleichmäßigkeit des magnetischen Feldes gesucht werden. Der mittlere Teil des Quarzfadens befindet sich zwischen den

Objektiven der Mikroskope, wo das magnetische Feld im Vergleich mit dem Felde, worin sich die übrigen Teile des Quarzfadens befinden, nur sehr schwach ist. Die ponderomotorische Kraft, die den Quarzfaden, sobald er durchströmt wird, zur Ausweichung bringt, ist also in der Mitte der Saite schwächer als an den beiden Enden. Diese letzteren ziehen die Mitte

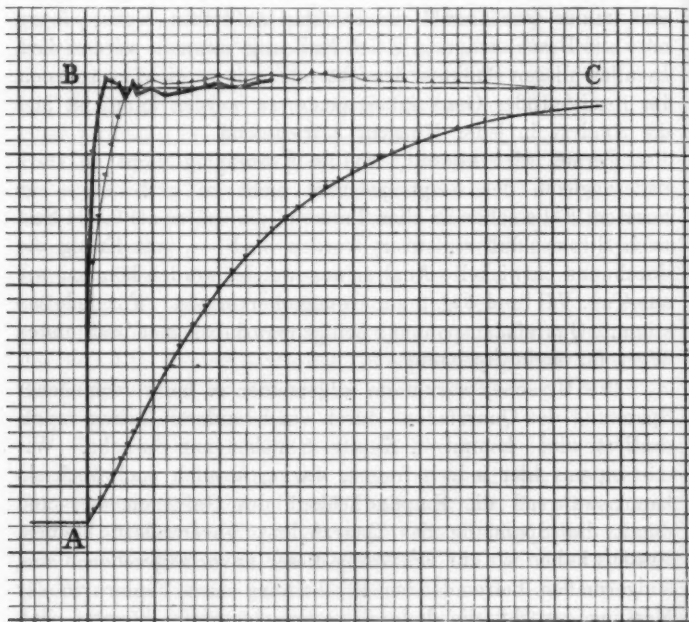


Fig. 4.

Saite Nr. 14, Photogr. A 132. Absz. 1 Skt. = 2σ ,
 Ordin. 1 Skt. = $1,72 \times 10^{-9}$ Amp.

seitwärts weg und so wird es begreiflich, daß bei schwacher Quarzfadenspannung die Bewegung des Mittelstückes verspätet wird.

Je stärker der Quarzfaden gespannt wird, desto gleichmäßiger wird er sich über seine ganze Länge bewegen. Wir dürfen deshalb erwarten, daß bei weniger empfindlicher

Galvanometereinstellung die für m in Rechnung zu bringenden Werte mehr untereinander gleich sein werden.

In Fig. 4 geben wir erst noch die Analyse einer durch die Saite Nr. 14 geschriebenen Kurve wieder.¹⁾ Die Figur bedarf keiner näheren Erklärung, da sie mit Fig. 3 der Saite Nr. 10 vollkommen vergleichbar ist. Wir haben hier wieder $V = 500$, also Absz. $1 \text{ mm} = 2\sigma$. Weiter ist $c = 582$, also Ordin. $1 \text{ mm} = 1,72 \times 10^{-9} \text{ Amp.}$ Der Betrag von m ist in den ersten 5 Tausendsteln einer Sekunde auf 0,037 angenommen, dies ist ungefähr 10 mal größer als der Wert, der im Kapitel 3 gefunden worden ist. Bei $t = 6\sigma$ und $t = 7\sigma$ übt m keinen Einfluß aus. Von $t = 8\sigma$ an ist m wieder in Rechnung gebracht und zwar für einen Wert von 0,00688 oder rund 1,9 mal größer als der Betrag aus Kapitel 3.

Einige andere Kurven, die ebenso bei empfindlicher Einstellung des Galvanometers registriert sind, ergeben als Resultat der Analyse Figuren, die vollkommen mit den beiden oben beschriebenen Figg. 3 und 4 übereinstimmen. Sie brauchen deshalb hier nicht näher besprochen zu werden.

Dagegen wollen wir nicht unterlassen, die Resultate der Analyse einer Kurve wiederzugeben, die bei weniger empfindlicher Galvanometereinstellung geschrieben worden ist. Wir beschränken uns dabei wieder auf die Konstruktion einer Figur, während wir die dazugehörigen Tabellen weglassen.

Fig. 5, die auf dieselbe Weise wie die Figg. 3 und 4 eingerichtet ist, gibt eine Kurve wieder, die durch Saite 14 mit 1 Megohm im Galvanometerkreis geschrieben worden ist. Wir haben hier $c = 115,2$, also Ordin. $1 \text{ mm} = 8,67 \times 10^{-9} \text{ Amp.}$, während Absz. 1 mm wieder gleich 2σ ist.

Der Wert von m kann hier als konstant angenommen werden und zwar auf einen Betrag, der 1,45 mal größer ist als derjenige, der bei starker Saitenspannung in Rechnung kommen würde.

Wir sehen, daß die meisten der untersuchten Punkte mit einem Fehler berechnet werden, der kleiner als 1 mm ist, und

1) Die Tabellen, welche die Daten für die Konstruktion der Figur enthalten, dürfen hier wegleiben.

daß die Korrektur schon nach 1σ ziemlich genau geschieht. Der Fehler beträgt nach 1σ 1,4 mm auf den totalen Ausschlag von 30,6 mm, also 4,6 Proz. Damit ist bewiesen, daß man

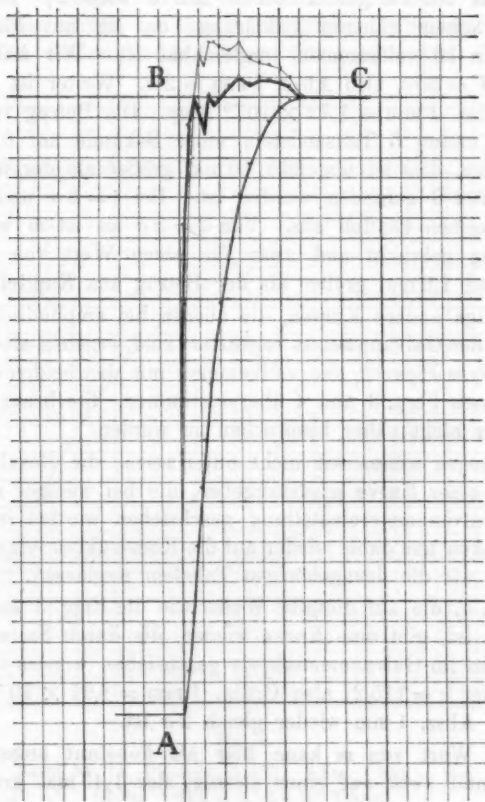


Fig. 5.

Saite Nr. 14, Photogr. A 125. Absz. 1 Skt. = 2σ ,
Ordin. 1 Skt. = $8,67 \times 10^{-9}$ Amp.

mittels der Analyse der Kurve, bei einer Empfindlichkeit des Galvanometers von $c = 115,2$, wobei 1 mm Ausschlag einem Strom von $8,67 \times 10^{-9}$ Amp. entspricht, die wirklichen Strom-

stärken, beginnend bei 1σ nach Stromschluß und dann von $0,5\sigma$ zu $0,5\sigma$ weiter schreitend, kennen lernen kann.

Aller Wahrscheinlichkeit nach können obenerwähnte Zeiten noch bedeutend verkürzt werden, sobald man die Bewegungsgeschwindigkeit der photographischen Platte vergrößert. Bei den in diesem Aufsatz besprochenen Kurven ist meistens eine Bewegungsgeschwindigkeit der Kassette von 500 mm pro Sek. angewendet worden, aber es bedarf keines Beweises, daß man mit verbesserten mechanischen Einrichtungen auch über größere Bewegungsgeschwindigkeiten wird verfügen können. Seit kurzem ist es uns gelungen, sehr regelmäßige Bewegungsgeschwindigkeiten von 1 m pro Sek. zu erzielen.

Am Schlusse dieses Kapitels möchten wir daran erinnern, daß eine Analyse der Kurve allein nötig ist, sobald man sehr schwache Ströme in sehr kurzen Zeiten zu messen wünscht. Sobald die Galvanometereinstellung weniger empfindlich sein darf, kann man mit Anwendung einer früher schon beschriebenen Dämpfungsmethode Kurven erzielen, die in weniger als 1σ die richtige Stromstärke unmittelbar registrieren.

7. Absolute Maße der Saitenmasse und des Widerstandes gegen die Saitenbewegung.

Ist einmal m als die scheinbare Masse des Saitenbildes in Millimeter-Mikroampère-Einheiten bekannt, so kostet es nicht viel Mühe, die wirkliche Masse der Saite in Grammen zu berechnen. Wir müssen dazu erst in Formel (7) die Werte von T und c in den gewöhnlichen Einheiten des (C.G.S.)-Systems ausdrücken und weiter muß dem Umstand Rechnung getragen werden, daß zwar die Mitte der Saite und also auch das Saitenbild geradlinig hin- und herschwingt, aber daß doch die Bewegung des Quarzfadens in seiner Gesamtheit komplizierter ist.

Die wirkliche Masse der Saite in Grammen sei m_1 , die Periode in Sekunden T_1 und die Empfindlichkeit in Zentimetern Ausschlag von der Mitte der Saite pro Dyne c_1 , so ist

$$(29) \quad m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T} \right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8}.$$

Der Faktor $\pi^2/8$ wird durch den oben schon erwähnten Umstand verursacht. Während wir die für die Berechnung

des Faktors befolgte Methode mitteilen werden, nachdem erst die *Saitenspannung* zur Sprache gebracht sein wird, gehen wir jetzt zu einer näheren Behandlung der Werte von T_1/T und c/c_1 über.

T stellt die Zeit in Millimetern vor, während die Bewegungsgeschwindigkeit der Kassette V mm pro Sek. beträgt. Die Zeit in Sekunden ist also

$$T_1 = \frac{T}{V}$$

oder

$$(30) \quad \frac{T_1}{T} = \frac{1}{V}.$$

Um den Wert von c/c_1 zu bestimmen, müssen wir der angewandten Vergrößerung b , der magnetischen Feldstärke H und der Länge der Saite l Rechnung tragen.

H ist in (C.G.S.)-Einheiten und l in Zentimetern ausgedrückt.

c ist, wie früher schon bemerkt wurde, die Empfindlichkeit, ausgedrückt in Millimetern Ausschlag des Saitenbildes pro Mikroampère, während c_1 die Empfindlichkeit ist, ausgedrückt in Zentimetern Ausschlag der Mitte der Saite selbst pro Dyne.

Die Kraft, die den Quarzfaden zum Abweichen bringt, sobald er mit einem Strome von 1 Mikroampère durchströmt wird, beträgt $Hl/10^7$ Dynen. Demgemäß ist

$$c = c_1 \times \frac{Hl}{10^7} \times 10 b$$

oder

$$(31) \quad \frac{c}{c_1} = \frac{Hlb}{10^6}.$$

Mittels der Formeln (29), (30) und (31) können wir nun m_1 näher ausdrücken in m und zwar

$$(32) \quad m_1 = \frac{\pi^2}{8} m \times \frac{Hlb}{10^6 V^2}.$$

Die Genauigkeit, womit m_1 in Grammen berechnet werden kann, hängt selbstverständlich in erster Linie von der Genauigkeit ab, mit welcher m in (mm μ A)-Einheiten bekannt ist, und weiter von der Genauigkeit der Werte H , l , b und V . Die letzte Größe kommt in Formel (32) im Quadrat vor und

könnte also eine überwiegende Bedeutung haben. Aber die von uns angewendete zeitschreibende Vorrichtung wirkt, wie wir früher schon bemerkten, mit so großer Genauigkeit, daß wir die Fehler im Werte von V wohl vernachlässigen dürfen.

Auch l und b können mit genügender Genauigkeit gemessen werden, während wir für H den in Kapitel 4 hierfür gefundenen Betrag, nämlich 17 600 (C.G.S.), in Rechnung bringen.

Den Fehler im absoluten Betrag von m_1 glaube ich auf einige wenige Prozente annehmen zu dürfen.

In Formel (32) ist

$$H = 17\,600,$$

$$l = 12,7,$$

$$b = 660,$$

$$V = 500,$$

woraus folgt, daß

$$(33) \quad m_1 = 7,28 \times 10^{-4} \text{ m.}$$

In Kapitel 3 wurde gefunden:

$$\text{Für Saite Nr. 10} \quad m = 9,4 \times 10^{-3} \text{ (mm-}\mu\text{ A)}$$

$$\text{„ „ „ 13} \quad m = 6,9 \times 10^{-3} \text{ „ „}$$

$$\text{„ „ „ 14} \quad m = 3,6 \times 10^{-3} \text{ „ „}$$

Nach Formel (33) wird daraus für die Masse der Saiten in absolutem Maße berechnet:

$$\text{Für Saite Nr. 10} \quad m_1 = 6,85 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$\text{„ „ „ 13} \quad m_1 = 5,02 \times 10^{-6} \text{ „}$$

$$\text{„ „ „ 14} \quad m_1 = 2,62 \times 10^{-6} \text{ „}$$

Beiläufig sei hier bemerkt, daß wir, um Töne zu registrieren, eine sehr leichte, kurze Saite — einen 2,5 cm langen, 1μ dicken Quarzfaden — anwenden, dessen Gewicht auf ungefähr $1,5 \times 10^{-7} \text{ g}$ geschätzt werden darf.

Aus der Länge l , dem Durchmesser d des blanken Quarzfadens und dem spezifischen Gewicht s des Quarzes kann das Gewicht des Quarzfadens berechnet werden als

$$g = \frac{d^2}{4} \pi l s.$$

Dieses Gewicht ist wegen der Unsicherheit von d nur ungenau bekannt. Aber in Verbindung mit dem Werte m_1 kann es uns doch dienen, eine ungefähre Vorstellung der Gewichts-

verhältnisse von Quarz und Silber in der Saite zu erhalten. Auf diese Weise berechnet, finden wir das Verhältnis in

Saite 10 wie 1 Quarz auf 3,5 Silber,

„ 13 „ 1 „ „ 6,4 „
 „ 14 „ 1 „ „ 2,4 „

Wir gehen nun dazu über, den Widerstand gegen die Saitenbewegung in absolutem Maße auszudrücken. Nach der früher gegebenen Definition ist r der scheinbare Widerstand gegen die Saitenbewegung in Mikroampères, sobald das Saitenbild sich mit einer Geschwindigkeit von 1 mm Weg pro Millimeter Zeit bewegt.

Wir nennen r' den Widerstand gegen Saitenbewegung in Dynen, sobald die Mitte der Saite sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sek. bewegt.

Die oben genannte Einheit r bezieht sich auf eine Feldstärke H , eine Quarzfadenlänge l , eine Vergrößerung b und eine Bewegungsgeschwindigkeit der Schreibfläche V .

Da die Kraft von $1 \mu A$ gleich ist $Hl/10^7$ Dynen, können wir schreiben:

$$r' = r \times \frac{Hl}{10^7} \times \frac{10b}{V}$$

oder

$$(34) \quad r' = r \times \frac{Hlb}{10^6 V}.$$

Setzen wir wieder die oben genannten Werte für H , l , b und V ein, so wird

$$(35) \quad r' = 0,295 r.$$

Es ist unnötig, hier die absoluten Maße der elektromagnetischen Dämpfung anzugeben. Diese sind schon in Kapitel 4 zur Sprache gekommen, wo sie uns dazu gedient haben, den Betrag von H genau kennen zu lernen. Dagegen mögen die absoluten Maße der Luftdämpfung r_a' wohl erörtert werden.

In Kapitel 4 wurde die Luftdämpfung gefunden:

Für Saite Nr. 10 $r_a = 0,0193$ (mm- μA)

„ „ „ 13 $r_a = 0,0174$ „ „

„ „ „ 14 $r_a = 0,0157$ „ „

Nach Formel (35) wird hieraus berechnet:

Für Saite Nr. 10	$r_a' = 0,00569$	Dynen
" " " 13	$r_a' = 0,00513$	"
" " " 14	$r_a' = 0,00463$	"

Es scheint mir nicht unerwünscht, diese Beträge mit jenen zu vergleichen, welche man mit Hilfe der kinetischen Gas-theorie berechnen könnte. Doch sollte dabei berücksichtigt werden, daß wir mit r_a' außer der Luftdämpfung noch andere Ursachen der Dämpfung zusammengefaßt haben.

Diese Ursachen sind drei an der Zahl:

1. Wenn das magnetische Feld ungleichmäßig ist, können während eines Ausschlages des Quarzfadens Wirbelströme in dem Silberbelag entstehen.

2. Wenn die Saite para- oder diamagnetisch ist, kann sie durch ihre Bewegung Ströme im Eisen der Polschuhe induzieren.

3. Auch eine unmagnetische Saite wird, sobald sie durchströmt wird und sich bewegt, eine Elektrizitätsbewegung in den Polschuhen induzieren.

Alle drei Ursachen sind jedoch so gering, daß sie gegen die Luftdämpfung vermutlich wohl vernachlässigt werden dürfen.

8. Die Spannung des Quarzfadens.

Während wir unter verschiedenen Umständen die Spannung des Quarzfadens zu berechnen wünschen, nehmen wir erst einen besonderen Fall an und zwar den Fall, daß der Faden stark gespannt ist und sich über seine ganze Länge in einem homogenen magnetischen Felde befindet. Ein konstanter Strom, der durch das Galvanometer geleitet wird, verursacht eine bleibende Ausweichung der Mitte des Fadens, der dabei die Form einer Kettenlinie annimmt.

Nennt man die erreichte Ausweichung u_1 , und die ponderomotorische Kraft, die der Faden erleidet, i_1 , so ist die Spannung:

$$(36) \quad S = \frac{i_1 l}{8 u_1}.$$

Hierin sind S und i_1 in Dynen ausgedrückt, während der Ausschlag u_1 und die Länge l in Zentimetern wiedergegeben sind.

Nun ist

$$(37) \quad \frac{u_1}{c_1} = c_1,$$

worin c_1 , wie bereits bei Formel (29) erörtert wurde, diejenige Empfindlichkeit des Galvanometers bezeichnet, die in Zentimetern Ausschlag der Fadenmitte pro Dyne ausgedrückt wird.

Aus den Formeln (36) und (37) geht hervor, daß

$$(38) \quad S = \frac{l}{8 c_1}.$$

Und aus (31) und (38) folgern wir, daß die Spannung ist:

$$(39) \quad S = \frac{H^2 b}{8 \times 10^6 c}.$$

Setzen wir wieder für H , l und b die Werte ein, und zwar so, daß $H = 17600$, $l = 12,7$ und $b = 660$, so finden wir

$$S = 234 \times \frac{1}{c} \text{ Dynen,}$$

welches Resultat, in Gramme umgerechnet, den Wert der Spannung als

$$(40) \quad S = 0,239 \times \frac{1}{c} \text{ g}$$

erkennen läßt.

Wir sehen aus obenstehenden Formeln, daß die Spannung umgekehrt proportional der Empfindlichkeit ist.

Bei einer Empfindlichkeit $c = 1$ würde die Spannung 239 mg betragen. Nehmen wir mit Threlfall¹⁾ an, daß ein dünner Quarzfaden eine Tragkraft von 100 kg pro qmm Querschnitt besitzt, so wird bei Anwendung einer Saite von $2,39 \text{ q}\mu$ Querschnitt oder $1,75 \mu$ Durchmesser die Empfindlichkeit des Galvanometers bis $c = 1$, d. i. also bis auf 1 mm Ausschlag für ein Mikroampère vermindert werden können, ohne daß der Faden reißt. Die stärkste Spannung, die wir bei Saite 14 angewendet haben, entspricht einer Empfindlichkeit von 1 mm Ausschlag für 3×10^{-7} Amp., also $c = 3,3$, während der Durchmesser der Saite $1,7 \mu$ beträgt.

Aus obenstehenden Daten geht hervor, daß die von uns angewendete maximale Spannung noch dreimal geringer als die Tragkraft der Saite ist. Wir bemerken hier, daß die

1) Threlfall, Phil. Mag. (5) 30. p. 99. 1890.

Tragkraft nur für den Quarz berechnet ist, während das Silberhäutchen, das auch etwas beitragen könnte, die Tragkraft zu erhöhen, außer Betracht gelassen ist.

Saite Nr. 10 hat blank einen Durchmesser von $2,4 \mu$. Hieraus läßt sich berechnen, daß sie so gespannt werden kann, daß die Empfindlichkeit des Galvanometers bis auf ein Minimum von $c_{\min.} = 0,529$ reduziert wird. Das Maximum der praktisch anwendbaren Empfindlichkeit ist $c_{\max.} = 10^5$. Das Verhältnis $c_{\max.}/c_{\min.} = 1,89 \times 10^5$, das die mögliche Veränderung der Empfindlichkeit wiedergibt, darf unstreitig enorm genannt werden.

Der Betrag von $c_{\max.}$ gibt uns Anlaß, die dementsprechende Spannung $S_{\min.}$ zur Sprache zu bringen. Nach Formel (40) würden wir für $c = 10^5$ die Spannung auf $2,39 \times 10^{-6}$ g berechnen, einen Wert, der absurd genannt werden darf, da das Gewicht der hier als Beispiel angewandten Saite Nr. 10 gleich $6,85 \times 10^{-6}$ g, d. i. beinahe dreimal mehr beträgt, und ja die Spannung einer vertikal ausgestreckten Saite in keinem Fall kleiner als ihr eigenes Gewicht sein kann. Dieses paradoxe Resultat kann jedoch leicht erklärt werden, wenn wir bedenken, daß Formel (40) nur Geltung hat, solange der Quarzfaden stark gespannt bleibt und sich also wie eine Saite verhält, was wir auch bei der Berechnung der Spannung im voraus angenommen haben.

Wir müssen aus den erzielten Resultaten den Schluß ziehen, daß der Quarzfaden sich bei geringer Spannung nicht mehr wie eine Saite bewegt. Es sind genügende Daten vorhanden, um zu beweisen, daß die Bewegung des Quarzfadens sogar dann noch nicht vollkommen mit der Schwingung einer Saite übereinstimmt, wenn die Empfindlichkeit bis auf $c = 100$ vermindert und also die Spannung ungefähr 300mal größer ist als das eigene Gewicht des Fadens.

Es darf nicht aus den Augen verloren werden, daß es außer dem Einfluß der Spannvorrichtung noch verschiedene andere Kräfte gibt, die auf den Quarzfaden einwirken. Wenn der Faden so dünn ist, daß seine Elastizität vernachlässigt werden darf, während allein die Schwerkraft in Rechnung gebracht zu werden braucht, so wird er bei vollkommener Er-

schaffung die Form einer Kettenlinie annehmen. Ist er paramagnetisch, so wird er in dem starken, niemals vollständig homogenen magnetischen Felde nach einem der Pole hin gebogen werden. Und wenn seine Elastizität nicht vernachlässigt werden darf, wird er Formen annehmen, die durch den Stand und die Richtung seiner Enden bei den Befestigungsstellen bestimmt werden, während außerdem eine geringe Torsion um die Längsachse ihren Einfluß geltend machen kann.

Wenn man die Spannung des Fadens allmählich vermehrt, indem man das obere Ende des Fadens aufwärts schraubt, kann man mit dem Mikroskop leicht den Augenblick wahrnehmen, in welchem der Faden gerade ausgespannt ist. Bevor dies stattgefunden hat, wird die Fadenmitte durch das Stärkeranziehen der Spannvorrichtung sich nahezu in einer horizontalen Ebene verschieben. Nachdem der Faden gerade ausgespannt ist, bewegt sich die Fadenmitte infolge der Dehnung des Fadens nach oben und zwar mit der Hälfte des Betrages der Verschiebung des Fadenendes. Ist der Faden einmal gerade gezogen, so wird schon eine geringe Spannungsvermehrung ihn zwingen, sich wie eine gespannte Saite zu bewegen.

Die Resultate der Berechnung der Spannung des Quarzfadens sind in Übereinstimmung mit dem Verhältnis, das zwischen dieser und dem Abstand der beiden Fadenenden besteht. Von den meisten Quarzfäden dürfte angenommen werden, daß sie sich gerade auf der Grenze des Gestrecktseins befanden, sobald ihre Empfindlichkeit ungefähr 1 mm Ausschlag für 10^{-8} Amp., also $c = 100$, betrug. Sehr geringe Veränderungen im gegenseitigen Abstand der Fadenenden rufen in diesem Zustand schon große Unterschiede in der Empfindlichkeit hervor. Wenn jedoch der gegenseitige Abstand der Fadenenden einmal so weit verkürzt oder verlängert ist, daß dadurch die Empfindlichkeit entweder bedeutend vergrößert (z. B. bis auf 1 mm Ausschlag für 10^{-10} Amp.) oder bedeutend verkleinert ist (z. B. bis auf 1 mm Ausschlag für 10^{-7} Amp.), so wird der Zustand geändert. Dann können große Verschiebungen, die mit Hilfe der Spanneinrichtung dem oberen Ende des Quarzfadens mitgeteilt werden, nur relativ geringe Veränderungen in der Empfindlichkeit erzielen.

Weiter zeigt die Empfindlichkeit des einmal gestreckten Fadens eine Zunahme, die umgekehrt proportional ist der Längszunahme. So nimmt z. B. bei Saite Nr. 13 für eine Dehnung von 100μ die Empfindlichkeit ab von $c = 100$ bis auf $c = 10$, und für nochmals 100μ Dehnung von $c = 10$ bis auf $c = 5$. Die Empfindlichkeiten sind umgekehrt proportional den Spannungen, so daß wir sagen können, daß die Spannungszunahmen proportional den Längszunahmen sind, was von einem gespannten elastischen Faden auch erwartet werden muß. Bei Längszunahmen, die sich wie $0 : 1 : 2$ verhalten, verhalten sich die Spannungszunahmen wie

$$\left(\frac{1}{100}\right) : \frac{1}{10} : \frac{1}{5} \text{ oder wie } \left(\frac{1}{10}\right) : 1 : 2.$$

Wir gehen jetzt dazu über, den Faktor $\pi^2/8$ in Formel (29) abzuleiten und setzen dabei wieder voraus, daß die Saite stark gespannt ist und sich über ihre ganze Länge in einem homogenen magnetischen Felde befindet.

Nach den Gesetzen, welche die Schwingungen einer Saite beherrschen, ist

$$S = \frac{4 l m_1}{\tau_1^2},$$

worin τ_1 die Periode in Sekunden bezeichnet, die ohne Dämpfung vorhanden sein würde, während, wie früher schon erörtert wurde, S die Spannung in Dynen, l die Länge in Zentimetern und m_1 die wirkliche Masse der Saite in Grammen vorstellt.

Nun ist nach Formel (38) auch $S = l/8 c_1$, also können wir schreiben

$$\frac{4 l m_1}{\tau_1^2} = \frac{l}{8 c_1},$$

oder

$$(41) \quad m_1 = \frac{\tau_1^2}{32 c_1}.$$

Aus Formel (4) wissen wir, daß $\tau = 2\pi\sqrt{m c}$ oder auch wohl $m = \tau^2/4\pi^2 c$, woraus in Verbindung mit Formel (41) folgt, daß

$$\frac{m_1}{m} = \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8},$$

und da $\tau_1/\tau = T_1/T$ ist, dürfen wir auch schreiben:

$$m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8}.$$

Obenstehende Formel ist identisch mit Formel (29), wodurch der Beweis geliefert ist, daß der von uns gesuchte Faktor in der Tat gleich $\pi^2/8$.

Wir erlauben uns hier eine Abschweifung über die Berechnung des gesuchten Faktors für den Fall, daß die Bewegung des Quarzfadens nicht mit der Schwingung einer Saite verglichen werden kann. Dabei bleiben wir jedoch stets bei der Annahme stehen, daß der Faden sich über seine ganze Länge in einem homogenen magnetischen Feld befindet.

Erstens kann leicht angegeben werden, wann der gesuchte Faktor gleich der Einheit sein muß. Der gespannte Faden müßte sich dabei stets senkrecht auf seine Längsrichtung verschieben, wobei er dann als Ganzes genau dieselben Bewegungen vollbringen müßte, die in Wirklichkeit allein von der Saitenmitte ausgeführt werden.

Zweitens wünschen wir die Berechnung auszuführen für den Fall, daß die beiden Hälften des Fadens nach einem Ausschlag die zwei aufwärtsstehenden Saiten eines gleichschenkeligen Dreieckes bilden, während wir annehmen, daß die von der Mitte des Fadens gemachten Bewegungen mit den Bewegungen des Mittelpunktes einer Saite übereinstimmen. Der gesuchte Faktor erhält dann den Wert von $3/2$ und wird auf die folgende Weise gefunden.

Die kinetische Energie des Fadens wird berechnet, während dieser sich in der Phase der schnellsten Bewegung befindet. Die Geschwindigkeit der Mitte des Fadens sei hierbei v_1 und die Masse $x m_1$ sei gleichmäßig über die ganze Länge des Fadens verteilt. Unter diesen Umständen und immer unter der Voraussetzung, daß die beiden Hälften des Fadens gerade Linien bleiben, ist die kinetische Energie

$$(42) \quad E = \frac{x m_1 v_1^2}{6}.$$

Der erstgenannte, imaginäre Faden, für welchen wir den gesuchten Faktor als 1 kennen gelernt haben, habe die Masse m_1 und vollbringe dieselben Bewegungen wie der Mittelpunkt des

letztenannten. So ist seine kinetische Energie in derselben Bewegungsphase

$$(43) \quad E_1 = \frac{m_1 v_1^2}{2}.$$

Der bleibende Ausschlag sei u_1 und die totale ponderomotorische Kraft sei k , so ist die Arbeit, welche die ponderomotorische Kraft nach Vollendung eines Ausschlages verrichtet hat, im ersten Fall

$$E_1 = k \times u_1,$$

im zweiten Fall

$$E = k \times \frac{1}{2} u_1,$$

woraus hervorgeht, daß

$$(44) \quad E_1 = 2 E.$$

Aus den Formeln (42), (43) und (44) geht nun hervor, daß

$$\frac{x m_1 v_1^2}{3} = \frac{m_1 v_1^2}{2},$$

also $x = \frac{3}{2}$.

9. Die Brauchbarkeit des Saitengalvanometers für bestimmte Zwecke.

In gewisser Hinsicht kann es zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Galvanometers erwünscht sein, dessen Normalempfindlichkeit zu kennen.

Dieselbe wird berechnet¹⁾ nach der Formel

$$(45) \quad E_3 = \frac{a}{10^9 J v \sqrt{w}},$$

worin E_3 die Normalempfindlichkeit, a den Ausschlag in Millimetern, t die Periode einer ganzen Schwingung (\sim) in Sekunden (für ungedämpfte Schwingungen²⁾ berechnet), J die Stromstärke in Ampères, v die mikroskopische Vergrößerung und w den inneren Leitungswiderstand in Ohms bezeichnet.

Anläßlich einer lesenswerten Abhandlung von Walter P. White³⁾ bemerken wir, daß der Begriff *Normalempfindlich-*

1) Vgl. Formel (5) in Ann. d. Phys. 12. p. 1063. 1903.

2) In den Ann. d. Phys. l. c. haben wir mit t die Dauer einer ganzen (\sim) Schwingung angedeutet. Durch diese Qualifikation ist ausgedrückt, daß unsere Formeln nur für periodische Bewegung in Betracht kommen. Es kommt uns wünschenswert vor, jetzt noch ausdrücklich dabei zu betonen, daß die Periode t für ungedämpfte Schwingungen berechnet sein muß.

3) W. P. White, Phys. Rev. Nr. 5. 19. p. 305. 1904.

keit vollkommen scharf in einer Formel definiert ist und also keine Mißverständnisse zu verursachen braucht. Der genannte Begriff kann von großem Nutzen sein für die Beurteilung von eventuellen Veränderungen, die an einem vorhandenen Galvanometer oder auch bei der Konstruktion eines neuen Instrumentes mit Vorteil angebracht werden können. In der Normalempfindlichkeit besitzt man ein sehr wertvolles, wichtiges Datum eines Galvanometers, aber es braucht kaum gesagt zu werden, daß dadurch die Brauchbarkeit des Instrumentes noch bei weitem nicht bestimmt ist.

Denn bei der Beurteilung der Brauchbarkeit spielen noch eine Anzahl von Eigenschaften eine wichtige Rolle, so z. B. der praktisch erreichbare innere Widerstand, die Größe der Dämpfung, die Konstanz des Nullpunktes, die Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Stromstärken etc.

Die Normalempfindlichkeit beträgt

von Saite 10	10 ⁶
„ „ 13	1,4 × 10 ⁶
„ „ 14	2 × 10 ⁶
„ „ 20 (in Kap. 7 beiläufig erörtert)	2,1 × 10 ⁶

Sollte es gelingen, einen Aluminiumfaden von 1 μ Durchmesser und 12,7 cm Länge, d. h. also von gleicher Länge wie jeder der drei erstgenannten Quarzfäden anzufertigen, so würde man ein Galvanometer erhalten, dessen innerer Widerstand 5180 Ohm und dessen Normalempfindlichkeit 35×10^6 betragen würde.

Wir müssen jetzt noch einige andere Bedingungen besprechen, wodurch die Brauchbarkeit des Saitengalvanometers für verschiedene Zwecke bestimmt wird.

Man kann die Methoden der galvanometrischen Untersuchung unterscheiden in:

- I. solche, wobei ein schwingender Ausschlag verlangt wird,
- II. solche, wobei der Ausschlag vorzugsweise aperiodisch erfolgen muß.

Die erstgenannten Methoden werden wieder unterschieden in IA: solche mit einer langsamen Periode wie in einem gewöhnlichen ballistischen Galvanometer, und in IB: solche

mit einer schnellen Periode, wie im optischen Telephon von Max Wien und im Vibrationsgalvanometer von Rubens.

Die unter IA genannten Methoden werden angewendet bei der Messung von Kapazitäten und bei der Messung von kleinen Zeiten nach Pouillet, im allgemeinen stets dann, wenn eine geringe Quantität Elektrizität gemessen werden soll.

Nun ermöglichen es die Eigenschaften des Saitengalvanometers auch, diese geringen Quantitäten Elektrizität durch einen aperiodischen Ausschlag zu messen. In der Tat ist, wenn der elektrische Strom nur kurz genug dauert, der Ausschlag der Saite proportional dem Quantum durchgeführter Elektrizität.

Für die kleinste, noch nachweisbare Elektrizitätsmenge wurde bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ als Resultat einer summarischen Berechnung 5×10^{-12} Ampèresekunden gefunden, ein Betrag, der mit der Ladung einer Kugel von 4,5 cm Radius bei dem Potential von 1 Volt übereinstimmt. Die Basis dieser Berechnung war ein Ausschlag der Saite Nr. 10 zum Betrage von 0,1 mm. Bei Saite Nr. 18 haben wir die direkte Messung wirklich ausgeführt. Die Empfindlichkeit zeigte sich noch etwas größer: 1 mm Ausschlag für 4×10^{-11} Coul., so daß mit diesem Faden ein Quantum von 4×10^{-12} Coul. nachweisbar ist.

Die Empfindlichkeit für geringe Quantitäten Elektrizität würde jedoch noch bedeutend erhöht werden, wenn man die Dämpfung der Saitenbewegung aufheben oder vermindern könnte, z. B. dadurch, daß man die Saite in einen luftleeren Raum schlosse. Wir würden dann einen langsam schwingenden Quarzfaden erhalten, der tausende Male empfindlicher sein würde als die empfindlichsten zurzeit bestehenden ballistischen Galvanometer.

IB. Das Saitengalvanometer kann auf vorzügliche Weise als optisches Telephon oder als Vibrationsgalvanometer dienen und also mit Vorteil sowohl zur Messung von Selbstinduktionen, wie von elektrolytischen Widerständen das Telephon ersetzen.

Für den erstgenannten Zweck habe ich es mit gutem Erfolg angewandt²⁾, indem an Stelle des versilberten Quarzfadens ein dünner Metalldraht zwischen die Pole des Elektro-

1) W. Einthoven, Ann. d. Phys. 14. p. 187. 1904.

2) W. Einthoven, Pflügers Archiv 82. p. 101. 1900; vgl. auch „Onderzoekingen“, Physiol. Lab. Leiden 2. Reihe IV und V.

magnetes gespannt war. Es war sehr leicht, die Periode der Saitenschwingungen mit jener der angewandten Wechselströme übereinstimmen zu lassen. In einigen Sekunden hat man die Saitenspannung genau auf den gewünschten Betrag erhöht oder erniedrigt, und für meinen Zweck ließen weder die Empfindlichkeit noch die Sicherheit der Ablesung etwas zu wünschen übrig.

Sollte es nötig sein, die Empfindlichkeit zu vergrößern, so könnte man ein Vakuum anbringen, wodurch man in den Stand gesetzt werden würde, weniger gedämpfte Schwingungen auch von dem leichtesten Quarzfaden zu erhalten. Weiter muß bemerkt werden, daß ein Vakuum nicht immer nötig ist, um wenig gedämpfte Schwingungen zum Vorschein zu bringen und zwar insbesondere dann nicht, wenn man Wechselströme von kleiner Periode, z. B. von 0,001 Sek. und kleiner anwendet. Denn je stärker man den Quarzfaden spannt, um so geringer wird das Dämpfungsverhältnis.

II. Die Methoden, wobei der Galvanometeraussschlag vorzugsweise aperiodisch erfolgen soll, werden unterschieden in II A, solche mit langsamem, und II B, solche mit schnellem Ausschlag.

II A. Aus denen mit langsamem Ausschlag wählen wir zwei Beispiele: die Messung von Strömen mit großem äußeren Widerstand, wie sie bei der Untersuchung von Isolationswiderständen angewandt wird, und die Messung von Strömen mit geringem äußeren Widerstand, wie man sie bei der Untersuchung von Thermoströmen ausführt.

Bei diesen beiden Messungen können Ausschläge von langer Dauer, z. B. von 10 oder 20 Sek. mit gutem Erfolg angewendet werden. Dabei spielt die Normalempfindlichkeit des Quarzfadens im Galvanometer, wie dasselbe jetzt mit starker Luftdämpfung im Leidener Laboratorium aufgestellt ist, keine Rolle mehr. Die Masse hat unter diesen Umständen nur einen geringen Einfluß auf die Bewegung der Saite und die Geschwindigkeit des Ausschlages wird namentlich durch die Größe der Dämpfung bestimmt. Diese letztere wird bei der Messung von Isolationswiderständen nur durch die Reibung der Luft beherrscht.

Könnte man durch das Anbringen eines luftleeren Raumes die Bewegung des Quarzfadens auf die Grenze der Aperiodizität bringen und dabei durch genügend geringe Spannung den Quarzfaden langsam ausschlagen lassen, so würde man ein Instrument bekommen, womit man tausende Male größere Isolationswiderstände messen könnte als jetzt mit den empfindlichsten Galvanometern möglich ist.

Bei den Messungen der Thermostrome kommen einige der guten Eigenschaften des Saitengalvanometers am wenigsten zu ihrem Recht. Man stößt bei diesen Messungen außer auf die Schwierigkeiten der Luftdämpfung auch noch auf diejenigen der elektromagnetischen Dämpfung, die schon bald sehr bedeutend wird.

Die elektromagnetische Dämpfung ist bei unveränderter Feldstärke umgekehrt proportional dem Leitungswiderstand des Kreises. Beim Faden Nr. 10 verhalten sich bei einem Leitungswiderstand von 10000 Ohm im geschlossenen Kreis die Luftdämpfung und die elektromagnetische Dämpfung wie 1:0,6. Mißt man einen Isolationswiderstand, so bleibt die elektromagnetische Dämpfung zurück, und wenn die Empfindlichkeit auf 1 mm für 10^{-11} Amp. reguliert ist, wird dieser Faden ungefähr 15 Sek. für einen Ausschlag brauchen. Bei der Messung eines Thermostromes, wobei der äußere Widerstand im Kreise vernachlässigt werden darf und wo allein mit dem Galvanometerwiderstand von 10000 Ohm gerechnet zu werden braucht, wird bei derselben Empfindlichkeit die für einen Ausschlag erforderliche Dauer 1,6 mal größer, also 24 Sek. sein. Setzt man die Bedingung fest, daß die Dauer eines Ausschlages den Betrag von 15 Sek. nicht überschreiten darf, so wird man sich mit einer 1,6 mal geringeren Empfindlichkeit begnügen müssen und 1 mm Ausschlag für $1,6 \times 10^{-11}$ Amp. oder $1,6 \times 10^{-7}$ Volt erhalten.

Da 0,1 mm Ausschlag noch praktisch ganz gut wahrgenommen werden kann, wird man mit dem jetzt bestehenden Galvanometer bei der Messung von Thermostromen noch Spannungen von $1,6 \times 10^{-8}$ Volt nachweisen können.

Das Anbringen eines luftleeren Raumes würde die Empfindlichkeit für geringe Spannungen nur wenig vergrößern und das Minimum nicht weiter zurückbringen, als bis auf $0,6 \times 10^{-8}$ Volt.

Auch der Gebrauch eines Quarzfadens mit geringerem Widerstand wird nur wenig Veränderung in diese Empfindlichkeit bringen können. Wird der Leitungswiderstand des Quarzfadens n mal geringer, so wird der kleinste noch wahrnehmbare Spannungsunterschied

$$\left(\frac{1}{n} + 0,6\right) \times 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Es gibt jedoch zwei Mittel zur Vergrößerung der Empfindlichkeit für einen Spannungsunterschied, die hier näher besprochen werden müssen. Sie bestehen im Abschwächen der Feldstärke und im Verkürzen des Quarzfadens.

Wir setzen voraus, daß die Saite sich in einem luftleeren Raum befindet, so daß die Dämpfung ihrer Bewegung nur durch elektromagnetische Einflüsse verursacht wird. Weiter wird wieder angenommen, daß die Ausschläge aperiodisch sind und so langsam geschehen, daß der Einfluß der Masse der Saite auf die Geschwindigkeit ihrer Bewegung vernachlässigt werden darf. Wenn nun unter oben genannten Bedingungen die Feldstärke a mal und zu gleicher Zeit die Saitenspannung a^2 mal vermindert wird, wird bei gleicher Dauer eines Ausschlages die Empfindlichkeit a mal vergrößert werden.

Es kann aber leicht gezeigt werden, daß eine nützliche Verminderung der Feldstärke nicht sehr weit durchgeführt werden kann. Denn man muß bedenken, daß der Einfluß der Masse der Saite auf die Geschwindigkeit ihrer Bewegung nur dann vernachlässigt werden darf, wenn eine starke Dämpfung vorhanden ist.

Wenn man durch Verminderung der Feldstärke fortwährend die Dämpfung vermindert und doch die Aperiodizität des Ausschlages zu behalten wünscht, so wird man schließlich genötigt werden, den Quarzfaden bei gleichbleibendem Leitungswiderstand noch leichter zu machen als er jetzt schon ist.

Wir können obenstehende Betrachtungen in allgemeiner Form wiedergeben und zugleich das erreichbare Maximum der Empfindlichkeit für Thermostrome in absolutem Maße berechnen, wenn wir folgendermaßen verfahren:

Wir setzen fest, daß die Ausschläge des Fadens aperiodisch sein müssen und daß die Dauer eines Ausschlages nicht länger

als eine voraus bestimmte Zeit, z. B. 10 Sek. betragen darf. Dabei werden die günstigsten Verhältnisse erzielt, wenn man die Bewegung des Fadens genau auf die Grenze der Aperiodizität bringt.

Weiter nehmen wir an, daß von den dämpfenden Einflüssen nur die elektromagnetische Dämpfung in Rechnung gebracht zu werden braucht, mag es nun sein, daß der Faden sich im Vakuum befindet, oder daß die elektromagnetische Dämpfung stark zugenommen hat, so daß die Luftdämpfung gegen jene vernachlässigt werden darf.

Auf der Grenze der Aperiodizität gilt die am Schluß des Kapitels 4 genannte Formel:

$$(26) \quad c = \frac{4m}{r^2}$$

und weiter noch

$$T = \frac{2m}{r},$$

worin T die Zeitkonstante vorstellt.¹⁾

Beide Formeln beziehen sich auf das (mm- μ A)-System. Drücken wir r_1 in Dynen, m_1 in Grammen und T_1 in Sekunden aus, dann erhalten wir

$$(46) \quad r_1 = \frac{l^2 H^2}{w} \times \frac{2}{\pi} \times 10^{-9} \text{ Dynen,}$$

$$(47) \quad c = \frac{m_1 l H}{r_1^2} \times \frac{32}{\pi^2} \times 10^{-6} b \text{ mm pro Mikroamp.}$$

und

$$(48) \quad T_1 = \frac{m_1}{r_1} \times \frac{16}{\pi^2} \text{ Sek.}$$

Aus den Formeln (46), (47) und (48) geht hervor, daß

$$(49) \quad c = \frac{w}{Hl} \times 10^3 \pi \times b T_1.$$

Nennt man c_s die Empfindlichkeit für einen Spannungsunterschied und zwar ausgedrückt in Millimetern Ausschlag pro Mikrovolt, so ist

$$c = c_s w,$$

1) Vgl. J. A. Fleming, l. c. p. 377 f.

woraus in Verbindung mit Formel (49) erfolgt, daß

$$(50) \quad c_s = \frac{1}{Hl} \times 10^3 \pi \times b T_1.$$

Ferner leiten wir aus den Formeln (46) und (48) ab, daß

$$(51) \quad T_1 = \frac{m_1 w}{l^3 H^2} \times \frac{8 \times 10^3}{\pi}.$$

Die beiden letztgenannten Formeln (50) und (51) gewähren uns alle Daten, um auf bequeme Weise den Einfluß zu untersuchen, den verschiedene Veränderungen im Galvanometer auf dessen Empfindlichkeit für Thermostrome ausüben.

Erstens weisen wir auf den Umstand hin, daß das Dicker- oder Dünnermachen eines Fadens keine Modifikation der Empfindlichkeit c_s zur Folge hat, wenn nur das Produkt $m_1 w$ in Formel (51) unverändert bleibt. Bedient man sich eines Metalldrahtes, so bleibt — wenn man immer Drähte von demselben Metall und derselben Länge nimmt — der Wert $m_1 w$ von selbst unverändert, wie man auch die Dicke des Fadens modifizieren mag. Es kann einen Vorteil gewähren, einen schweren dicken Draht zu gebrauchen, da hierbei die Luftdämpfung vernachlässigt werden darf, ohne daß der Draht in das Vakuum versetzt zu werden braucht. Auch können die praktischen Schwierigkeiten, die aus dem Anbringen einer sehr schwachen Spannung entstehen, hier mit Hilfe einer federnden Spanneinrichtung vielleicht besser gelöst werden als bei Gebrauch eines dünnen Fadens.

Zweitens weisen wir darauf hin, daß auf Grund der Formel (50) die Empfindlichkeit c_s umgekehrt proportional ist der Feldstärke und der Fadenlänge.

Wir lenken unsere Aufmerksamkeit erst auf die Feldstärke und denken uns dabei den Faden von unveränderlicher Länge $l = 12,7$ cm. Die Frage, bis zu welchem Betrag die Feldstärke unter diesen Bedingungen vermindert werden darf, kann mit Hilfe von Formel (51) beantwortet werden.

Um die Empfindlichkeit bis zu einem Maximum zu steigern, muß die Feldstärke bis auf ein Minimum zurückgebracht werden. Sind T_1 und l konstant, so muß dabei nach Formel (51) $m_1 w$ bis auf ein Minimum gebracht werden. Wenn man sich eines Drahtes von einer homogenen Substanz bedient,

wird $m_1 w$ nur durch die Art der Substanz bestimmt, so daß die Frage nach dem Minimum von H auf die Frage zurückgeführt wird, welche Substanz das Minimum von $m_1 w$ erzielt. Die gesuchte Substanz ist, soweit ich finden kann, Aluminium, das für $l = 12,7$ cm einen Wert von $m_1 w_{Al} = 1,394 \times 10^{-3}$ hat.

Nehmen wir für T_1 den Wert von 2,5 Sek. an, so ist nach 10 Sek. der Ausschlag nahezu vollendet. Es besteht dann noch eine Differenz gegenüber dem totalen Ausschlag gleich 1,85 Proz. des letzteren. Nach 12,5 Sek. ist diese Differenz auf 0,68 Proz., nach 15 Sek. auf 0,25 Proz. des totalen Ausschlages reduziert.

Setzen wir nun in Formel (51) $T_1 = 2,5$, $l = 12,7$ und $m_1 w$ als Minimum gleich $1,394 \times 10^{-3}$, so wird das Minimum von H auf 940 (C.G.S.) berechnet.

Nach Formel (50) wird dann daraus das Maximum der Empfindlichkeit auf $c_s = 434$ mm pro Mikrovolt berechnet.

Wir wenden uns jetzt der Verkürzung von l zu. Während bei der nützlichen Verkleinerung von H bald eine Grenze erreicht wird, so ist dies bei der Verkürzung von l nicht der Fall, die, solange man nicht auf praktische Schwierigkeiten stößt, bis auf ein willkürliches Maß durchgeführt werden darf. Macht man l kürzer, z. B. a mal, so werden dadurch sowohl die Masse als auch der Leitungswiderstand je a mal verkleinert. Der Betrag von $m_1 w$ wird also a^2 mal kleiner, so daß T_1 unverändert bleibt (Formel (51)) und die Empfindlichkeit c_s (Formel (50)) a mal vergrößert wird.

Es sei uns nun noch eine letzte Bemerkung bezüglich der beiden Formeln (50) und (51) gestattet. Wir setzen zunächst voraus, daß sie beide gelten und daß die Werte von m_1 , w , l und H so gewählt sind, daß $T_1 = 2,5$. Danach nehmen wir an, daß die Masse m_1 verändert wird, während alles übrige im Instrument, also auch w , konstant bleibt, und fragen uns, wie dadurch die Bewegung des Fadens modifiziert wird. Wird m_1 vergrößert, so wird die Bewegung des Fadens oszillierend. Wird m_1 verkleinert, so bleibt die Bewegung aperiodisch aber überschreitet die Grenze der Aperiodizität. Die Dauer des Ausschlages wird verlängert, während die Empfindlichkeit unverändert bleibt.

Dieses letztere stimmt mit dem tatsächlichen Zustande

in dem von mir angewendeten Saitengalvanometer überein. Die Masse des Quarzfadens ist in Wirklichkeit sehr gering. Wäre sie gleich Null, so wäre die Dauer des Ausschlages gerade doppelt so groß als wenn m_1 den gewünschten Betrag besäße.¹⁾ Es hat also unter solchen Umständen einen Vorteil, die Masse des Fadens bis auf einen gewissen Betrag zu erhöhen.

Saite Nr. 18 hat eine Masse und einen Luftwiderstand, die nicht genau gemessen sind, aber nicht viel von den analogen Werten der Saite Nr. 10 verschieden sein werden. Ihr Leitungswiderstand ist jedoch ungefähr 2 mal geringer und beträgt 5100 Ohm. Bei einer Ausschlagdauer von ungefähr $\frac{1}{2}$ Minute ist die Empfindlichkeit $c_s = 20$ mm pro Mikrovolt. Könnte ich die Masse dieser Saite zweckmäßig vergrößern, so könnte ich bei unveränderter Empfindlichkeit die Bewegung auf die Grenze der Aperiodizität bringen und eine Ausschlagdauer von ungefähr 15 Sek. erzielen.

Hier mag bemerkt werden, daß Faden Nr. 18 leicht so schwach gespannt werden kann, daß seine Ausschlagdauer auf ungefähr eine Minute gebracht wird, wobei dann die Empfindlichkeit bis auf $c_s = 40$ mm pro Mikrovolt erhöht wird. Da, wie die Photogramme beweisen, 0,1 mm noch abgelesen werden kann, kann mit Faden 18 tatsächlich noch eine Spannung von $2,5 \times 10^{-9}$ Volt nachgewiesen werden. Auch bei dieser geringen Spannung des Fadens bleibt der Nullpunkt konstant, während das Bild des Quarzfadens beim Verschieben über ein ziemlich langes Stück der Skala scharf bleibt. Es darf merkwürdig genannt werden, daß man imstande ist, ein hängendes Fädchen von nur einigen Tausendsteln Milligramm Gewicht mit der größten Regelmäßigkeit so langsam zu bewegen.

II B. Wir kommen nun zu den Methoden, wobei der Galvanometerausschlag aperiodisch und zugleich schnell stattfinden muß.

Diese Methoden finden an erster Stelle ihre Anwendung

1) Die Zeitkonstante verdoppelt sich, sobald $m_1 = 0$, vgl. J. A. Fleming, l. c. Es braucht kaum daran erinnert zu werden, daß bei der Messung von Isolationswiderständen die Vergrößerung von m_1 genau denselben Vorteil wird gewähren können, wie oben bezüglich der Messung von Thermoströmen erwähnt worden ist.

in der Elektrotechnik, z. B. bei der Untersuchung der Form der Potential- und Stromschwankungen, die man mit Hilfe von Dynamomaschinen, Interruptoren, Induktionsapparaten etc. erhält.

Für solche Untersuchungen wird bereits mit gutem Erfolg der Oszillograph gebraucht, ein Apparat, der zwar eine bedeutend geringere Empfindlichkeit besitzt als das Saitengalvanometer, der aber doch bei der Messung von stärkeren Strömen vortreffliche Dienste leisten kann.

An zweiter und für unseren Zweck vornehmster Stelle finden die unter II B genannten Methoden ihre Anwendung in der Elektrophysiologie. Hier kann das Saitengalvanometer in vielen Fällen durch kein anderes Instrument ersetzt werden.

Man kann eine Anzahl von elektrophysiologischen Untersuchungen der verschiedensten Art mit derselben Saite ausführen. So wird auf dem Laboratorium jetzt ein und dieselbe Saite Nr. 18 zur Untersuchung des Elektrokardiogramms der Herztöne und des Schalles im allgemeinen, der Retinaströme und der Nervenströme gebraucht. Doch wollen wir hier in Kürze untersuchen, welchen Bedingungen eine Saite entsprechen muß, die man aus einer Anzahl von zur Verfügung stehenden Saiten auswählt, um bei einer bestimmten elektrophysiologischen Untersuchung die günstigsten Resultate zu liefern.

Fangen wir damit an, das menschliche Elektrokardiogramm zu registrieren. Man kann hierbei den Strom von beiden Händen ableiten. Die Hände werden samt den Unterarmen in große, mit NaCl-Lösung gefüllte Tonzylinder gebracht, die in gläserne Gefäße mit ZnSO_4 -Lösung gesetzt sind. In der Zinksulfatlösung befinden sich amalgamierte Zinkzylinder, die durch Leitungsdrähte mit dem Galvanometer verbunden werden. Unter diesen Umständen wechselt der Leitungswiderstand des menschlichen Körpers bei verschiedenen Personen zwischen ungefähr 1000 und 2000 Ohm, welcher Betrag bedeutend kleiner ist als der Widerstand eines dünnen versilberten Quarzfadens. Von den früher genannten Quarzfäden 10, 13 und 14 wird Nr. 13 beim Schreiben des Elektrokardiogramms die günstigsten Resultate liefern, da bei diesem Faden der Leitungswiderstand am geringsten ist. Zwar ist die Normalempfindlichkeit des Fadens Nr. 14 ungefähr 1,4 mal größer,

aber die Ströme, die dieser Faden vom klopfenden Herzen empfängt, werden wegen seines größeren Widerstandes fast zweimal schwächer sein.

Mit Nr. 10 verglichen hat Faden 13 auch noch den Vorteil, daß er einen kleineren Luftwiderstand gegen die Bewegung besitzt. Diese letztere Eigenschaft spielt hier eine wichtige Rolle. Denn um Ausschläge von zweckmäßiger Größe, z. B. von 10—15 mm zu erzielen, muß die Empfindlichkeit des Galvanometers so geregelt werden, daß ein Spannungsunterschied von 10^{-4} Volt im Kreise einem Millimeter Ordinatenlänge entspricht. Der Quarzfaden muß, um dies zu erreichen, ziemlich schwach gespannt werden, so daß die Ausschläge aperiodisch sind und unter diesen Umständen wird eine Verminderung des Widerstandes gegen die Saitenbewegung eine Beschleunigung des Ausschlages zur Folge haben.

Halten wir an der oben genannten Bedingung fest, daß ein Spannungsunterschied von 10^{-4} Volt im Kreise 1 mm Ordinatenlänge entsprechen muß, so schreiben wir mit Saite Nr. 13 ein menschliches Elektrokardiogramm, das beinahe absolut genau ist.

Mit Saite Nr. 10 und namentlich mit Saite Nr. 14 werden dann aber Kurven geschrieben, die Korrekturen nötig machen. Obgleich die Beträge dieser Korrekturen klein sind und einen ganzen Millimeter nicht überschreiten, so daß man sie in vielen Fällen vernachlässigen darf, so ist es doch nicht überflüssig, hier mit einigen Worten an die Ursache der Abweichungen zu erinnern. Sie liegt im Verhältnis der Geschwindigkeit des Galvanometerausschlages zur Geschwindigkeit der Potentialschwankung bei der Herztätigkeit.

Je schneller der Galvanometerausschlag erfolgt, desto genauer wird das Photogramm der Potentialschwankung sein.

Die Empfindlichkeit der Saite Nr. 14 muß für das Schreiben des menschlichen Elektrokardiogramms so geregelt werden, daß ungefähr 1 mm Ordinatenlänge $0,5 \times 10^{-8}$ Amp. entspricht. Nun wird der Grenzwert der Aperiodizität bei diesem Quarzfaden in einem Kreise mit geringem äußeren Widerstand erst bei ungefähr 4 mal größerer Spannung der Saite erreicht. Könnte man durch Anbringen eines Vakuums den Widerstand gegen die Saitenbewegung verringern, so daß die Grenze der

Aperiodizität schon bei der erstgenannten Empfindlichkeit erreicht würde, so würde man beim Schreiben des Elektrokardiogramms die Geschwindigkeit der Saitenbewegung bedeutend vergrößern, wodurch auch Saite Nr. 14 die Potentialschwankungen fast absolut genau wiedergeben könnte.

Wir gehen jetzt zur Behandlung eines zweiten Beispielles aus der Elektrophysiologie, und zwar zur Untersuchung der Aktionsströme eines Nerven über. Hierbei sind die Anforderungen, die an das Galvanometer gestellt werden müssen, in vielen Hinsichten von den oben beschriebenen verschieden. Wählt man als Objekt einen Froschnerven aus, dessen Strom zum Galvanometer abgeleitet werden soll, so wird man einem großen äußeren Widerstand z. B. von 10^5 Ohm Rechnung tragen müssen.

Gegen diesen darf der Galvanometerwiderstand, sogar der des Fadens Nr. 14, gering genannt werden. Der für den zu messenden Strom zur Verfügung stehende, durch die Nerventätigkeit verursachte Potentialunterschied ist bedeutend größer als derjenige der bei der Untersuchung des menschlichen Elektrokardiogramms zum Vorschein kommt, aber die Dauer eines Nervenaktionsstromes ist kürzer und wird durch nur wenige Tausendstel Sekunden gemessen.

Diese Daten zeigen uns den Weg bei der Auswahl eines Quarzfadens.

Erstens sehen wir leicht ein, daß die Unterschiede in den Leitungswiderständen der Quarzfäden nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Intensität des Aktionsstromes ausüben können, da ja der Nervenwiderstand selbst im Kreise überwiegend ist. Weiter muß der Ausschlag des Quarzfadens sehr schnell, die Spannung also groß sein, und da ein oszillierender Ausschlag vermieden werden muß, wird es erwünscht sein, die Spannung auf solche Weise zu regeln, daß die Saitenbewegung auf die Grenze der Aperiodizität gebracht wird. Doch auch unter diesen Umständen ist der Ausschlag noch nicht schnell genug, um den Nervenaktionsstrom genau wiederzugeben. Wir müssen deshalb Mittel anwenden, die uns in den Stand setzen, die Schnelligkeit des Ausschlages zu vergrößern, ohne daß die Bewegung oszillierend wird. Man muß namentlich versuchen, die Dämpfung zu vergrößern und kann dazu mit gutem Er-

folg die früher von uns beschriebene „Kondensatormethode“ anwenden.¹⁾

Hier kommen wir also zu Forderungen, die im Gegensatz zu jenen stehen, welche wir bei den oben behandelten Methoden wiederholt haben stellen müssen. Während wir dort das Anbringen eines Vakuums als einen erheblichen Vorteil betrachten mußten, wird jetzt gerade die Vergrößerung der Dämpfung zum dringenden Bedürfnis.

Unter diesen Umständen kommt der Begriff der Normalempfindlichkeit zu seinem vollen Recht und man darf kurzweg sagen, daß von einer Anzahl von Fäden von gleichem Leitungswiderstand derjenige mit der größten Normalempfindlichkeit den Vorzug verdient. Ist der äußere Widerstand im Kreise groß gegen den Galvanometerwiderstand, so wird von einer Anzahl von Fäden mit gleicher Normalempfindlichkeit derjenige mit dem größten Leitungswiderstand gewählt werden müssen.

Zur Untersuchung des Aktionsstromes eines Froschnerven muß also von den drei bereits genannten Fäden, Nr. 14 oben angestellt werden, da sowohl der Betrag der Normalempfindlichkeit, als der des Widerstandes dieses Fadens die entsprechenden Beträge der beiden anderen Fäden übertreffen.

Schließlich mögen noch einige Bemerkungen über die Art und Weise folgen, wie man die Schnelligkeit des Ausschlages bis zu einem Maximum vergrößern kann. Eine große Schnelligkeit wird im allgemeinen auf Kosten der Empfindlichkeit erzielt, aber es gibt eine Anzahl von Untersuchungen, namentlich das Registrieren von Schällen²⁾, wobei die Empfindlichkeit des Saitengalvanometers ohne Beeinträchtigung des Resultates sehr bedeutend verkleinert werden kann. Sogar wenn die Saite auf die Gefahr hin abzureißen, maximal gespannt wird, und also ihre Empfindlichkeit bis auf ein Minimum reduziert ist, können relativ schwache Schälle das Saitenbild noch aus dem Gesichtsfeld schlagen.

Indem wir Saite Nr. 14 stark spannten, konnten wir ihr

1) Vgl. W. Einthoven, Ann. d. Phys. 16. p. 20. 1905.

2) Über die Methode, Schälle zu registrieren, vgl. Ann. d. Phys. 14. p. 190. 1904.

eine oszillierende Bewegung mitteilen, deren Periode $T=1,41 \sigma$ betrug. Sobald die Oszillationen mit Hilfe der Kondensator-methode gedämpft wurden, konnte ein Ausschlag erzielt werden, der in der Zeit von $0,8 \sigma$ zustande kam und dann bis auf einen Fehler von 3 Proz. proportional war der zu messenden Stromstärke.¹⁾ Wüßte man eine Genauigkeit von 0,3 Proz. zu erzielen, so mußte man sich mit einer Ausschlagdauer von $2,2 \sigma$ begnügen. Die Empfindlichkeit war hierbei 1 mm Ausschlag für 3×10^{-7} Amp.

Aus den Angaben des vorigen Kapitels geht hervor, daß unter oben genannten Umständen die Spannung der Saite 14 noch 3 mal vergrößert werden kann, bevor ihre Tragkraft erreicht wird. Spannt man also die Saite so stark, daß sie gerade auf dem Punkte ist zu reißen, so werden ihre Ausschläge $\sqrt{3}$ mal schneller werden, so daß ihre Oszillationen eine Periode von $T=0,815 \sigma$ haben werden. Praktisch haben wir jedoch die Spannung von Saite 14 nicht so hoch hinaufgeführt.

Die Aufgabe, schnellere Oszillationen zu erzielen, wurde einfach durch Anwendung eines kürzeren Fadens gelöst. Saite Nr. 20, die oben schon erörtert wurde, hat einen Durchmesser von 1μ und ist 25 mm lang. Durch zweckmäßige Spannung, die ohne die Gefahr des Reißens angewendet werden konnte, zeigte sie bei einer Empfindlichkeit von 1 mm Ausschlag für 10^{-5} Amp. Oszillationen, deren Periode gleich $0,31 \sigma$ war.

Diese Periode entspricht derjenigen eines Tones von 3230 ganzen Schwingungen pro Sek. — also ungefähr *gis*⁴ oder fast dem höchsten Ton des gewöhnlichen Pianos. Wir müssen hierbei bemerken, daß man die Saite noch verkürzen und straffer spannen kann, so daß man leicht eine viel höhere Schwingungszahl erreicht, während es weiter auch nicht aus dem Auge verloren werden darf, daß eine Saite mit langsamem Ausschlag doch auch Tonschwingungen von hoher Frequenz zu registrieren imstande ist. So gaben die Saiten Nr. 10, 13 und 14 bei schwachen Spannungen und langsamen Ausschlägen die Tonwellen einer Stimmgabel von 2380 Schwingungen pro Sek. wieder. Die registrierte Periode war ungefähr 24 mal

1) Vgl. W. Einthoven, Ann. d. Phys. 16. p. 27. 1905.

kürzer als die eigene Periode des Quarzfadens. Wenn dasselbe Verhältnis der Perioden bei Gebrauch von Saite Nr. 20 gilt, so wird diese imstande sein müssen, Töne von 77000 ganzen Schwingungen pro Sek. wiederzugeben.

Bei einer späteren Gelegenheit hoffe ich auf das Registrieren von Schällen näher zurückzukommen. Auch wird eine Besprechung der praktischen Ausführung einiger der oben beschriebenen Versuche und eine Beschreibung verschiedener Modelle des Saitengalvanometers später folgen müssen.

(Eingegangen 24. Juli 1906.)

3. *Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen; von F. Krüger.*

Inhalt: I. Einleitung. — II. Theorie. A. Diffusionskapazität. B. Doppelschichten- oder Oberflächendichtigkeitskapazität. C. Gleichzeitiges Vorhandensein von Diffusions- und Doppelschichtenkapazität. D. Kapazität der Ionenreaktionsgeschwindigkeit. E. Abhängigkeit von der Stromintensität. — III. Versuchsanordnung. — IV. Versuchsergebnisse. A. Quecksilberelektroden. B. Platinelektroden. C. Palladiumelektroden. — V. Schluß. — VI. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Läßt man durch eine polarisierbare Zelle eine Zeitlang einen elektrischen Strom fließen, unterbricht und schließt die Zelle durch einen von elektromotorischen Kräften freien Kreis, so erhält man bekanntlich den dem primären entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom. Die Zelle verhält sich also gewissermaßen wie ein Kondensator, der aufgeladen wird und eine bestimmte Kapazität besitzt. Man hat denn auch diese Kapazität einer polarisierbaren Zelle als Polarisationskapazität bezeichnet. Ihr Sitz ist die Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyt. Eine große Anzahl von Untersuchungen liegt vor zur Klarstellung und Messung der Polarisationskapazität; die früheren¹⁾ sind meistens angestellt, indem man die geladene Zelle sich durch ein ballistisches Galvanometer entladen ließ, die neueren²⁾ durch Messung der Kapazität mittels Wechselstrom in der Wheatstoneschen Brückenkombination. Erst die

1) Vgl. die Literatur bei C. M. Gordon, Wied. Ann. 61. p. 1. 1897; besonders erwähnt sei hier die dort nicht aufgeführte Arbeit von Witkowski (Wied. Ann. 11. p. 759. 1880), in der zum ersten Male versucht wurde, den der Oberfläche sich auflagernden und der Diffusion unterworfenen Teil des Polarisationsstromes zu trennen.

2) Vgl. die Literatur bei F. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie 45. p. 1. 1903. (Diese Abhandlung ist unten stets mit l. c. zitiert.)

leichte Beobachtung der Abhängigkeit der Polarisationserscheinungen von der Zeit, welche mit der Änderung der Frequenz des Wechselstromes bei der letzten Methode möglich ist, hat eine weitgehende Aufklärung dieser Erscheinungen möglich gemacht.

Die offensichtliche Analogie der Polarisationskapazität mit einer gewöhnlichen Kondensatorkapazität legt die Frage nah, ob es möglich ist, ähnlich wie bei einem Kondensator, eine Polarisationszelle auch Eigenschwingungen ausführen zu lassen, sie zu oszillatorischer Ladung oder Entladung zu bringen, indem man sie durch einen Kreis mit hinreichend großer Selbstinduktion schließt. Ob das überhaupt möglich ist, läßt sich ohne näheres Eingehen auf die Polarisationserscheinungen nicht sagen; denn die Analogie einer solchen Zelle mit einem Kondensator ist zwar eine weitgehende, aber nichts weniger als eine vollkommene: Die Polarisationskapazität ist eine Funktion der Schwingungszahl sowie der Stromintensität; die durch sie bewirkte Phasenverschiebung eines Wechselstromes schwankt zwischen $0-90^\circ$.

Um daher die aufgeworfene Frage zu entscheiden, ist es notwendig, die Natur der Polarisationsvorgänge einer kurzen Betrachtung zu unterwerfen; sie mag sich beschränken auf den Fall der sog. Initialkapazität, d. h. das Verhalten der Polarisationskapazität bei so schwachen Strömen, bei denen die Kapazität unabhängig von der Stromintensität ist. Hier bleiben die Verhältnisse einfacher, umfassen aber nichtsdestoweniger die theoretisch wichtigsten Erscheinungen.

Sehen wir ab von dem Fall, daß eine nichtleitende Überzugsschicht, etwa eine Oxydschicht wie beim Aluminium kondensatorisch wird, so scheint sich nunmehr das Verhalten polarisierbarer Zellen gegenüber Wechselstrom in drei charakteristische Gruppen einteilen zu lassen¹⁾:

1. Die Kapazität ist unabhängig von der Frequenz des Wechselstromes und die Phasenverschiebung Null oder wenigstens sehr klein. Die Kapazität läßt sich auffassen als bedingt durch eine elektrische Doppelschicht, wie sie nach Helmholtz an der Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyt

1) Näheres vgl. bei F. Krüger, l. c.

existieren muß, oder auch als hervorgerufen durch eine Oberflächenverdichtung des gelösten Metallsalzes auf der Elektrode nach Warburg.¹⁾ Wie ich früher zeigen konnte, ist in den meisten Fällen, und zwar vor allem bei geringen Ionenkonzentrationen, eine Doppelschichtenkapazität wirksam; doch lassen die Erscheinungen der Elektrokapillarität²⁾ schließen, daß auch in gewissen Fällen, besonders in den Lösungen der sog. Komplexsalze der Oberflächenverdichtung des Salzes nach Warburg kondensatorisch wirkt.

2. Zweitens — und dies ist in der großen Mehrzahl aller Fälle das Zutreffende — ist die Polarisierung bedingt durch die Konzentrationsänderung und die Diffusion des gelösten Salzes, dessen Kation mit dem Metall der Elektrode übereinstimmt. Wie Warburg³⁾ theoretisch und M. Wien⁴⁾ und besonders Elsa Neumann⁵⁾ experimentell zeigten, ist die Kapazität, falls die Diffusion überwiegt, umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung gleich 45° . Die Doppelschichtenkapazität ist ja freilich auch in diesen Fällen immer vorhanden, allein sie verschwindet, wenn die Ionenkonzentration des gelösten Salzes nicht zu gering ist, völlig gegenüber dem Einfluß der Diffusion. Die durch die letztere bedingte Kapazität ist leicht 100 mal größer als die Doppelschichtenkapazität, welche ca. 10 Mikrof. pro Quadratcentimeter beträgt und immer dann zur Beobachtung kommt, wenn die Ionenkonzentration sehr klein wird.

3. In dem Falle⁶⁾, daß wir ein wenig dissoziiertes Salz von so hoher Konzentration haben, daß eine Polarisierung durch die Konzentrationsänderung des Salzes bei den schwachen Strömen unmerklich ist, kann trotzdem eine Polarisierung eintreten, wenn die Dissoziationsgeschwindigkeit des undissoziierten Bestandteiles in die Ionen nicht hinreichend schnell gegenüber dem Stromwechsel erfolgt, um eine Änderung der Ionen-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 6. p. 125. 1901.

2) Vgl. F. Krüger, Nachr. der Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, mathem.-physik. Kl. Heft 1. 1904.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 67. p. 493. 1899.

4) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

5) E. Neumann, Wied. Ann. 67. p. 499. 1899.

6) Vgl. F. Krüger, l. c.

konzentration zu verhindern. In diesem Falle ist die Kapazität umgekehrt proportional der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung beträgt 90° . Experimentell wurde dieser Fall von M. Wien¹⁾ an stark mit Wasserstoff beladenem Palladium — und vom Verfasser²⁾ bei Quecksilberelektroden in Lösungen komplexer Quecksilbersalze gefunden.

Es ist klar, je nachdem wir Lösungen haben, die mit dem einen oder anderen der drei Grenzfällen entspricht, die Eigenschaften eventuell möglicher Eigenschwingungen verschieden sein werden, ja, die Möglichkeit von Eigenschwingungen in dem einen Fall zutreffen kann, in dem anderen nicht. Diese Fälle sind also einzeln der theoretischen Betrachtung zu unterwerfen.

II. Theorie.

A. Diffusionskapazität.

Da der unter 2. besprochene Fall, in dem die Diffusion andere Einflüsse auf die Polarisierung überwiegt, der gewöhnlichste ist, so mag zunächst die Frage nach der Möglichkeit von Eigenschwingungen von Zellen mit diesen Lösungen behandelt werden. Der Elektrolyt der Zelle bestehe also aus der nicht zu verdünnten Lösung eines Salzes, dessen Kation mit dem Elektrodenmetall gleichnamig ist; dieser Lösung sei im Überschuss ein zweiter Elektrolyt mit gleichem Anion zugesetzt, dann spielt bei der Elektrolyse die Überführung bekanntlich keine Rolle; die Zelle werde z. B. gebildet durch Hg-Elektroden in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, gesättigt mit Hg_2SO_4 . Um zunächst die Frage nach der Möglichkeit von Eigenschwingungen zu entscheiden, nehmen wir den Widerstand des ganzen Schließungskreises als verschwindend klein an gegenüber dem Einfluß der eingeschalteten Selbstinduktion p , offenbar die günstigste Bedingung für das Eintreten von Oszillationen.

Es sollen zunächst die Formeln für die Ladung einer polarisierbaren Zelle durch eine konstante elektromotorische Kraft E entwickelt werden, da hier die Verhältnisse etwas einfacher sind wie bei der Entladung.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 8. p. 372. 1902.

2) Vgl. F. Krüger, l. c.

Wir betrachten eine Zelle mit einer kleinen und einer gegenüber dieser sehr großen Elektrode, dann wird nur an der kleinen Elektrode Polarisation auftreten, an der größeren ist die Stromdichte zu gering dazu. Da die Polarisation an der Elektrode ins Innere der Lösung hinein sehr schnell abklingt, so dürfen wir, wenn die z -Achse auf der kleinen Elektrode senkrecht steht, mit der positiven Richtung nach dem Elektrolyten zu, für $z = \infty$ die Konzentration als stets unverändert annehmen. Praktisch kann man sogar ohne weiteres zwei gleichgroße Elektroden, an denen beiden Polarisation stattfindet, anwenden bei mäßiger Entfernung derselben, da in der Mitte die Lösung unverändert bleiben wird; die elektromotorische Kraft der Polarisation ist dann einfach doppelt so groß, wie beim Vorhandensein der einen kleinen und einer sehr großen Elektrode.

Für die Diffusion gilt dann die bekannte Gleichung

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

worin z die Konzentration des betreffenden Ions, in unserem Beispiel also die des Hg-Ions, und worin k dessen Diffusionskonstante bedeutet.

In dem aus der Polarisationszelle, der Selbstinduktion p und der elektromotorischen Kraft E gebildeten Schließungskreise muß nun die Summe aller elektromotorischen Kräfte gleich Null sein, also

$$(2) \quad p \frac{dJ}{dt} + E' - E = 0,$$

wenn mit J die Stromstärke und mit E' die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation bezeichnet wird. Nach der Nernstschen Theorie ist aber bekanntlich $E' = RT \ln(c/c_0)$, wenn c_0 die unveränderte, ursprüngliche Konzentration an der großen Elektrode bedeutet. Nun wollen wir jedoch die Betrachtung beschränken auf so schwache Ströme, bez. so schwache Polarisierungen, daß in dem Ausdruck für die elektromotorische Kraft derselben statt des Logarithmus das erste Glied der Reihenentwicklung derselben gesetzt werden darf, daß wir also schreiben können $E' = RT(c - c_0/c_0)$; für $c - c_0$

führen wir noch c' ein, dann wird $E' = RT \cdot (c'/c_0)$ und die Gleichung (2) geht über in

$$(3) \quad p \frac{dJ}{dt} + RT \cdot \frac{c'}{c_0} - E = 0;$$

die hier eingeführte Bedingung sehr schwacher Ströme ist identisch mit der ausschließlichen Berücksichtigung der sogenannten Initialkapazität.

In der Grenzschicht selbst, d. h. für $z = 0$ muß nun die durch den Strom fortgenommene Salz-, bez. Ionenmenge stets gleich der durch den entstehenden Diffusionsstrom hinzugefügten sein.

Da, wie erwähnt, die Überführung durch Elektrolyse hier keine Rolle spielt, beträgt die erstere Menge einfach J/ε in Grammäquivalenten, wenn ε die Ladung eines Grammions bezeichnet. Die durch Diffusion fortgeführte Menge ist gleich $-\varepsilon q k (\partial c / \partial z)_{z=0}$, worin q die Oberfläche der kleinen Elektrode bedeutet. Hier ist das negative Vorzeichen dadurch bedingt, daß der fließende Strom die Konzentration an der kleinen Elektrode erhöht und daher $\partial c / \partial z$ dort negativ wird; also ist

$$(4) \quad J = -\varepsilon q k \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = -\varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0}.$$

Für $z = 0$ haben wir also die beiden Gleichungen (3) und (4), wir können sie leicht zu einer kombinieren. Aus (4) folgt nämlich

$$(4') \quad \frac{dJ}{dt} = -\varepsilon q k \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0};$$

dies in (3) eingesetzt, ergibt

$$(5) \quad -\varepsilon q k p \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} + RT \frac{c'_{z=0}}{c_0} - E = 0.$$

Wir schreiben hierfür

$$(5') \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} - b c'_{z=0} + h E = 0,$$

worin

$$h = \frac{1}{\varepsilon q k p} \quad \text{und} \quad b = \frac{h R T}{c_0} = \frac{R T}{\varepsilon q k p c_0}.$$

Führen wir noch in Gleichung (1) statt c die neue Variable $c' = c - c_0$ ein, so bleibt sie formal ungeändert und geht einfach über in

$$(1) \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}.$$

Wir haben also die Gleichung zu lösen unter der Bedingung

$$(5) \quad \text{für } z = 0: \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} - b c'_{z=0} + h E = 0,$$

$$(6) \quad \text{für } z = \infty: \quad c' = 0$$

und

$$(7) \quad \text{für } t = 0: \quad c' = 0.$$

Ein Integral der Gleichung (1), welches die Bedingungen für $z = \infty$ und $t = 0$ erfüllt, ist

$$(8) \quad c' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{z}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} f(z + 2\eta\sqrt{kt}) d\eta,$$

eine Form, die auch von J. Stefan¹⁾ benutzt wurde in der Theorie der oszillatorischen Entladung der Kondensatoren bei ungleichförmiger Verteilung des Stromes im Drahtquerschnitt; das dort behandelte Problem hat mit den vorliegenden eine gewisse formale Ähnlichkeit, da die Abnahme der Stromdichte von der Oberfläche des Drahtes in das Innere desselben bei schnellen Schwingungen auch nach der Diffusionsgleichung erfolgt.

Die Funktion f muß nun so gewählt werden, daß auch die Bedingungs-gleichung für $z = 0$ erfüllt ist. Aus (8) ergibt sich

$$(9) \quad c'_{z=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{kt}) d\eta,$$

$$(10) \quad \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{f(0)}{2\sqrt{\pi kt}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'(2\eta\sqrt{kt}) d\eta,$$

ferner

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{f(0)}{4t\sqrt{\pi kt}} + \frac{k}{\sqrt{\pi kt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f''(2\eta\sqrt{kt}) \eta d\eta.$$

1) J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 421. 1890.

Durch partielle Integration folgt daraus

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \pi} \right)_{z=0} &= \frac{f(o)}{4t\sqrt{\pi k t}} - \frac{k f''(o)}{2\sqrt{\pi k t}} \\ &+ \frac{k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta\sqrt{k t}) d\eta. \end{aligned} \right.$$

Setzen wir diese Ausdrücke ein in Gleichung (5'), so geht sie über in

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{f(o)}{4t\sqrt{\pi k t}} - \frac{k f''(o)}{2\sqrt{\pi k t}} + \frac{k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta\sqrt{k t}) d\eta \\ - \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{k t}) d\eta + h E = 0; \end{aligned} \right.$$

da

$$\int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

so können wir für $h E$ noch schreiben

$$\frac{2 h E}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{oder} \quad \frac{2 h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} E d\eta.$$

Der Gleichung (12) wird daher genügt, falls

$$(13) \quad k f'''(y) - b f(y) + 2 h E = 0, \quad \text{worin } y = 2\eta\sqrt{k t},$$

ist und ferner

$$(14) \quad f(o) = 0$$

und

$$(15) \quad f'''(o) = 0.$$

Wir formen Gleichung (13) noch um in

$$(13') \quad f'''(y) - l f(y) + v E = 0,$$

worin

$$l = \frac{b}{k} = \frac{R T}{s q p k^2 c_0} \quad \text{und} \quad v = \frac{2 h}{k} = \frac{2}{s q p k^3}.$$

Durch Integration der nichthomogenen Differentialgleichung dritter Ordnung (13') findet man

$$(16) \quad f(y) = \frac{C_1}{3r_1^2} e^{-r_1 y} + \frac{C_2}{3r_2^2} e^{-r_2 y} + \frac{C_3}{3r_3^2} e^{-r_3 y} + \frac{vE}{l}.$$

Hier bedeuten ferner r_1 , r_2 und r_3 die Wurzeln der Gleichung

$$(17) \quad r^3 = l,$$

also

$$r_1 = l^{1/3}, \quad r_2 = l^{1/3} \left(\frac{-1 + i\sqrt{3}}{2} \right), \quad r_3 = l^{1/3} \left(\frac{-1 - i\sqrt{3}}{2} \right).$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten C_1 , C_2 und C_3 dienen einmal die Gleichungen

$$(14) \quad f(0) = 0$$

und

$$(15) \quad f''(0) = 0.$$

Ferner haben wir noch die Bedingung, daß für $t=0$ der Strom $J=0$ ist, da aber nach Gleichung (4)

$$J = -\varepsilon q k \left(\frac{\partial \phi'}{\partial x} \right)_{x=0},$$

so haben wir als dritte Gleichung

$$\left(\frac{\partial \phi'}{\partial x} \right)_{x=0} = 0.$$

Nach Gleichung (10) ist aber

$$\left(\frac{\partial \phi'}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{f(0)}{2\sqrt{\pi k t}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f''(2\eta\sqrt{k t}) d\eta;$$

da nach Gleichung (14) $f(0) = 0$ ist, folgt für $t=0$

$$(18) \quad \left(\frac{\partial \phi'}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{f''(0)}{2},$$

also wird $f''(0) = 0$.

Zur Bestimmung der drei Konstanten haben wir also die drei Gleichungen

$$f(0) = 0, \quad f'(0) = 0 \quad \text{und} \quad f''(0) = 0.$$

Mittels Gleichung (15) folgen hieraus die drei Gleichungen

$$(19) \quad \frac{C_1}{r_1^2} + \frac{C_2}{r_2^2} + \frac{C_3}{r_3^2} = - \frac{3 v E}{l}$$

oder

$$(19') \quad r_1 C_1 + r_2 C_2 + r_3 C_3 = - 3 v E$$

und ferner aus Gleichung (15) und (18)

$$(20) \quad C_1 + C_2 + C_3 = 0,$$

$$(21) \quad \frac{C_1}{r_1} + \frac{C_2}{r_2} + \frac{C_3}{r_3} = 0.$$

Aus diesen drei Gleichungen können die drei Konstanten leicht berechnet werden, und zwar findet man

$$C_1 = - v E l^{-1/2}, \quad C_2 = - v E l^{-1/2} \left(\frac{-1 - i\sqrt{3}}{2} \right),$$

$$C_3 = - v E l^{-1/2} \left(\frac{-1 + i\sqrt{3}}{2} \right).$$

Setzen wir diese Werte ein in Gleichung (16), so ergibt sich

$$(22) \quad f(y) = - \frac{v E}{3 l} (e^{r_1 y} + e^{r_2 y} + e^{r_3 y} - 3).$$

Mittels dieser Gleichung können wir nun sowohl den Strom J wie c' oder, was uns vor allem interessiert, $c'_{z=0}$ berechnen.

Bilden wir nämlich $f'(y)$ und setzen ein in die Gleichung (4)

$$J = - \varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{z=0} = - \frac{\varepsilon q k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f' (2 \eta \sqrt{k t}) d \eta,$$

so finden wir, wenn das Vorzeichen von η mit dem entgegengesetzten vertauscht wird,

$$(23) \quad \left\{ J = \frac{\varepsilon q k E v}{3 \sqrt{\pi} l} \left\{ r_1 \int_0^{\infty} e^{-\eta^2 - 2 \eta r_1 \sqrt{k t}} d \eta + r_2 \int_0^{\infty} e^{-\eta^2 - 2 \eta r_2 \sqrt{k t}} d \eta \right. \right. \\ \left. \left. + r_3 \int_0^{\infty} e^{-\eta^2 - 2 \eta r_3 \sqrt{k t}} d \eta \right\} \right\}.$$

Setzen wir $\eta + r \sqrt{k t} = \beta$, so wird

$$\int_0^{\infty} e^{-\eta^2 - 2 \eta r \sqrt{k t}} d \eta = e^{r^2 k t} \int_{r \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d \beta,$$

mithin ergibt sich

$$(24) \quad \left\{ J = \frac{e q k E v}{3 \sqrt{\pi} l} \left\{ r_1 e^{r_1^2 k t} \int_{r_1 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + r_2 e^{r_2^2 k t} \int_{r_2 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \right. \\ \left. \left. + r_3 e^{r_3^2 k t} \int_{r_3 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right\} \right\}.$$

In ganz analoger Weise ergibt sich der Ausdruck für $c'_z=0$ aus Gleichung (9)

$$c'_z=0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{k t}) d\eta,$$

und zwar findet man

$$(25) \quad \left\{ c'_z=0 = -\frac{E v}{3 \sqrt{\pi} l} \left\{ e^{r_1^2 k t} \int_{r_1 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + e^{r_2^2 k t} \int_{r_2 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \right. \\ \left. \left. + e^{r_3^2 k t} \int_{r_3 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta - \frac{3 \sqrt{\pi}}{2} \right\} \right\}.$$

Wir wollen bei der weiteren Diskussion uns auf den Ausdruck für $c'_z=0$ beschränken, die Betrachtungen sind natürlich ohne weiteres auf den Ausdruck für J zu übertragen. Da die experimentell gemessene Spannung an der Elektrode

$$E' = R T \cdot \frac{c'_z=0}{c_0}$$

ist, so ergibt sich hierfür, wenn noch für v die ursprünglichen Konstanten eingesetzt werden

$$(26) \quad \left\{ E' = E - \frac{2 E}{3 \sqrt{\pi}} \left\{ e^{r_1^2 k t} \int_{r_1 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + e^{r_2^2 k t} \int_{r_2 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \right. \\ \left. \left. + e^{r_3^2 k t} \int_{r_3 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right\} \right\}.$$

Nun sind für die drei Wurzeln die oben erhaltenen Werte

$$r_1 = l^{1/2}, \quad r_2 = l^{1/2} \left(\frac{-1 + i\sqrt{3}}{2} \right) \quad \text{und} \quad r_3 = l^{1/2} \left(\frac{-1 - i\sqrt{3}}{2} \right)$$

einzusetzen. Für das erste und zweite Glied in den Klammern erhält man dann Integrale mit komplexer unterer Grenze, und zwar für ersteres

$$e^{i^{1/2} \left(\frac{-1-i\sqrt{3}}{2} \right) k t} \int_{i^{1/2} \left(\frac{-1+i\sqrt{3}}{2} \right) \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta.$$

Man bekommt an Stelle der komplexen eine reelle untere Grenze¹⁾, indem man dort für β einführt

$$\beta - i l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{k t},$$

dann ergibt sich

$$\begin{aligned} e^{i^{1/2} \left(\frac{-1-i\sqrt{3}}{2} \right) k t} \int_{i^{1/2} \left(\frac{-1+i\sqrt{3}}{2} \right) \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \\ = e^{\frac{i^{1/2}}{4} k t - i l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} k t} \int_{-\frac{i^{1/2}}{2} \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2 + 2 i \beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{k t}} d\beta. \end{aligned}$$

Schreibt man noch $e^{\pm i \alpha t} = \cos \alpha t \pm i \sin \alpha t$, so findet man schließlich

$$(27) \left\{ \begin{aligned} E' &= E - \frac{2 E}{3 \sqrt{\pi}} \cdot \left\{ e^{i^{1/2} k t} \int_{i^{1/2} \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \\ &\quad + 2 e^{\frac{i^{1/2}}{4} k t} \cdot \cos \left(l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} k t \right) \int_{-\frac{i^{1/2}}{2} \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cos \left(2 \beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{k t} \right) d\beta \\ &\quad \left. + 2 e^{\frac{i^{1/2}}{4} k t} \cdot \sin \left(l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} k t \right) \int_{-\frac{i^{1/2}}{2} \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} \sin \left(2 \beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{k t} \right) d\beta \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wie die Formel zeigt, besteht die Entladung aus der Superposition eines aperiodischen und eines oszillatorischen Gliedes. Doch läßt sich leicht zeigen, daß das oszillatorische

1) Der Integrationsweg ist ein reeller, wie sich unter Berücksichtigung der p. 710 gemachten Substitution $\eta + r\sqrt{k t} = \beta$ direkt ergibt.

Glied sehr viel schneller mit der Zeit abnimmt, als das aperiodische. Denn es ist bekanntlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2} \cos\left(2\beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{kt}\right) d\beta = \sqrt{\pi} \cdot e^{-\frac{3l^{2/3}}{4} \cdot kt};$$

während also das erste Glied abnimmt, wie

$$e^{l^{2/3} kt} \int_{l^{1/3} \sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta,$$

konvergiert das zweite wie

$$e^{\left(\frac{l^{2/3}}{4} - \frac{3}{4} l^{2/3}\right) kt} = e^{-\frac{l^{2/3}}{2} kt}.$$

Ist seit dem Anfangszustande eine hinreichend lange Zeit verstrichen, so können wir unter Benutzung einer bekannten semikonvergenten Reihenentwicklung schreiben

$$e^{l^{2/3} kt} \int_{l^{1/3} \sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum \frac{(-1)^n (2n)!}{n!} \left(\frac{1}{2 l^{1/3} \sqrt{kt}}\right)^{2n+1}.$$

Liegt der Anfangszustand in einer unendlich fernen Vergangenheit, so genügt das erste Glied der Reihe und es wird

$$e^{l^{2/3} kt} \int_{l^{1/3} \sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{1}{2 l^{1/3} \sqrt{kt}}.$$

Das erste aperiodische Glied nimmt also viel langsamer mit der Zeit ab, als das zweite, und ebenso als das dritte. Man findet nämlich auf demselben Wege, auf dem man die entsprechende obige Formel mit dem Kosinus statt des Sinus erhält,

$$\begin{aligned} e^{\frac{l^{2/3}}{4} kt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} \sin\left(2\beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{kt}\right) d\beta \\ = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} \sin\left(2\beta l^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{kt}\right) d\beta \right] \cdot e^{-\frac{1}{2} l^{2/3} kt}, \\ = 0 \cdot e^{-\frac{l^{2/3}}{2} kt} = 0. \end{aligned}$$

Das dritte Glied nähert sich mit wachsender Zeit, also noch schneller der Null als das zweite.

Wir haben mithin das Resultat, daß bei Vorhandensein von bloßer Diffusions- oder Konzentrationspolarisation eine aperiodische Ladung stattfindet, der sich eine sehr schnell abklingende oszillierende überlagert.

Dies Abklingen wird in Wirklichkeit noch schneller stattfinden, als die bisherigen Formeln ergaben. Es ist ja bisher die für das Eintreten von Oszillationen günstigste Annahme gemacht worden, daß der Widerstand des Schließungskreises verschwindend klein sei. Das ist aber in Wirklichkeit durchaus nicht der Fall, vielmehr ist der Widerstand wegen des Elektrolyten der Polarisationszelle viel erheblicher als der Widerstand rein metallischer Schließungskreise der gewöhnlichen Kondensatorentladung.

Der Einfluß dieses Widerstandes w des Kreises ist leicht in Rechnung zu ziehen. Es tritt nämlich einfach noch das Glied Jw hinzu, so daß Gleichung (3) übergeht in

$$(3') \quad p \frac{dJ}{dt} + Jw + RT \frac{c'_z = 0}{c_0} - E = 0.$$

Wird im übrigen in gleicher Weise gerechnet wie oben, so tritt an Stelle von Gleichung (13)

$$(13') \quad k f'''(y) + \frac{w}{p} f''(y) - b f(y) + 2hE = 0, \text{ worin } y = 2\eta\sqrt{k}t,$$

und an Stelle von Gleichung (17)

$$(17') \quad r^3 + \frac{w}{pk} r - l = 0.$$

Die drei Wurzeln dieser Gleichung sind

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt[3]{\frac{l}{2} + \sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + \left(\frac{w}{3pk}\right)^3}} + \sqrt[3]{\frac{l}{2} - \sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + \left(\frac{w}{3pk}\right)^3}} \\ &= m + n = 2M, \\ r_2 &= -\frac{m+n}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}(m-n) = -M + iN, \quad r_3 = -M - iN. \end{aligned}$$

Ebenso wie oben findet man nun

$$(27) \left\{ \begin{aligned} E' = E - \frac{2E}{3\sqrt{\pi}} & \left\{ e^{4M^2kt} \int_{2M\sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \\ & + 2e^{M^2kt} \cdot \cos 2MNkt \int_{-M\sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cos(2\beta N\sqrt{kt}) d\beta \\ & \left. + 2e^{M^2kt} \cdot \sin 2MNkt \int_{-M\sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} \sin(2\beta N\sqrt{kt}) d\beta \right\}. \end{aligned} \right.$$

Da wiederum

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2} \cos(2\beta N\sqrt{kt}) d\beta = \sqrt{\pi} e^{-N^2kt},$$

so konvergiert das zweite Glied gegen Null wie

$$e^{-(N^2 - M^2)kt}.$$

Setzt man $-M + iN$ ein in Gleichung (17'), so ergibt sich

$$N^2 - M^2 = 2M^2 + \frac{w}{pk}.$$

Entwickelt man M^2 nach Potenzen von $\frac{(w/8pk)^2}{(l/2)^2}$ und berücksichtigt nur die ersten Glieder der Reihe, so sieht man, daß das zweite Glied in der Klammer der Gleichung (27') jetzt abnimmt wie

$$e^{-\frac{14}{9}\left(\frac{l}{2}\right)^{2/3} - \frac{w}{pk} + \frac{4}{9}\left(\frac{w}{8pk}\right)^2\left(\frac{l}{2}\right)^{-4/3}},$$

also viel schneller als früher.

Das erste Glied in der Klammer dagegen nimmt bei derselben Annäherung ab wie

$$\frac{1}{\frac{2}{9}\left(\frac{l}{2}\right)^{1/3} \left\{ 8 - \left(\frac{w}{8pk}\right)^2 \left(\frac{l}{2}\right)^{-2} \right\} \sqrt{kt}},$$

also nicht wesentlich schneller als früher.

Das zweite und dritte Glied der Klammer klingen bei großem Widerstande im Verhältnis zum ersten also noch weit schneller ab.

Vernachlässigen wir den Widerstand, so beträgt die Schwingungsdauer der schnell abklingenden Oszillation $T = \frac{4\pi}{\sqrt{3} k l^{1/2}}$.

Diese Schwingungen sind vorhanden auch bei beliebig großem Widerstande, wie Gleichung (17') lehrt, die niemals drei reelle, sondern stets nur eine reelle und zwei komplexe Wurzeln haben kann. Das mag zunächst befremdlich erscheinen gegenüber der wohlbekannten Tatsache, daß die Kondensatorentladung mit zunehmendem Widerstande aperiodisch wird; doch geht aus den Rechnungen von J. Stefan (l. c.), der die ungleichförmige Stromverteilung im Drahtquerschnitt bei schnellen Kondensatorschwingungen in Rücksicht zieht, hervor, daß auch bei beliebig großem Widerstande neben der aperiodischen eine sehr schnell abklingende und daher für die Beobachtung nicht in Betracht kommende oszillatorische Entladung existiert, bei kleinem Widerstande dagegen die gewöhnlich beobachtete, mit wachsendem Widerstand verschwindende, von der Schwingungsdauer $T = 2\pi \sqrt{pC}$ und daneben eine zweite, auch bei beliebig großem Widerstand vorhandene, jedoch sehr schnell gegen Null konvergierende.

Praktisch kommt die oben behandelte Schwingung neben der aperiodischen Entladungsform in keiner Weise in Betracht, da sie mit unseren jetzigen experimentellen Hilfsmitteln nicht zur Beobachtung gelangen kann.

Die Theorie der oszillatorischen Entladung dieser Zellen läßt sich in ganz analoger Weise behandeln wie die der Ladung, nur ist hier zur Zeit $t=0$ nicht $c'=0$, sondern irgend eine andere Bedingung vorgegeben. Wir wollen annehmen, daß durch einen sehr schnell verlaufenden Induktionsstoß die kleine Elektrode anodisch polarisiert sei, und setzen der Einfachheit halber für $t=0$

$$c = c_0 + c_0' e^{-\gamma z} \quad \text{oder} \quad c' = c - c_0 = c_0' e^{-\gamma z},$$

worin c_0 die Konzentration an der großen Elektrode für $z=\infty$ und $c = c_0 + c_0'$ die zur Zeit $t=0$ an der kleinen Elektrode ($z=0$) vorhandene Konzentration bedeutet. Die Bedingung, daß die Summe aller elektromotorischen Kräfte im Stromkreise gleich Null sein muß, ergibt hier statt Gleichung (3), wenn wir wieder den Ohmschen Widerstand vernachlässigen,

$$(28) \quad p \frac{dJ}{dt} - RT \frac{c'_s=0}{c_0} = 0,$$

und da hier

$$J = \varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0},$$

so folgt für $t = 0$

$$(29) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} - b c'_{z=0} = 0.$$

Das Integral der Diffusionsgleichung (1')

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2}$$

haben wir nun offenbar aus zwei Teilen zusammensetzen. Der eine, z. B. der zweite, werde für $t=0$ gleich Null, so daß der erste der obigen Bedingung für $t=0$ genügt, während der erste für $z=0$ gleich Null sein soll, so daß eine noch willkürlich gelassene Funktion im zweiten Teil verfügbar bleibt, die der Bedingung der Gleichung (29) angepaßt werden kann. Diesen Anforderungen genügt das Integral

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} c' &= \frac{c'_0}{\sqrt{\pi}} \left\{ e^{-\gamma z + \gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta - e^{\gamma z - \gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta \right\} \\ &\quad - \frac{z}{2\sqrt{k t}} \\ &\quad + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-\eta^2} f(z + 2\eta\sqrt{k t}) d\eta; \end{aligned} \right.$$

bildet man hieraus

$$c'_{z=0} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0},$$

und setzt die erhaltenen Ausdrücke ein in Gleichung (29), so findet man

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} & - \frac{2\gamma^3 k c'_0}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{\gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta + \frac{\gamma^3 k c'_0}{\sqrt{\pi k t}} - \frac{c'_0}{2t\sqrt{\pi k t}} \\ & + \frac{f(0)}{2t\sqrt{\pi k t}} - \frac{k f''(0)}{\sqrt{\pi k t}} + \frac{2k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta\sqrt{k t}) d\eta \\ & - \frac{2b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{k t}) d\eta = 0. \end{aligned} \right.$$

Dieser Bedingung wird genügt durch

$$(14') \quad f(0) = c_0',$$

$$(15') \quad f''(0) = \gamma^3 c_0'$$

und

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} k \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta\sqrt{kt}) d\eta - b \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{kt}) d\eta \\ = \gamma^3 k c_0' e^{\gamma^3 kt} \int_{\gamma\sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta. \end{aligned} \right.$$

Machen wir in dem Ausdruck

$$e^{\gamma^3 kt} \int_{\gamma\sqrt{kt}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

die Substitution $\beta - \gamma\sqrt{kt} = \eta$, so geht er über in

$$\int_0^{\infty} e^{-\eta^2 - 2\eta\gamma\sqrt{kt}} d\eta = \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2 + 2\eta\gamma\sqrt{kt}} d\eta,$$

also Gleichung (32) in

$$(32') \quad \left\{ \begin{aligned} k \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta\sqrt{kt}) d\eta - b \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{kt}) d\eta \\ = \gamma^3 k c_0' \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2 + 2\eta\gamma\sqrt{kt}} d\eta. \end{aligned} \right.$$

Diese Bedingung wird erfüllt durch

$$(33) \quad f'''(y) - l f(y) = \gamma^3 c_0' e^{\gamma y},$$

worin

$$y = 2\eta\sqrt{kt} \quad \text{und} \quad l = \frac{b}{k}.$$

Das Integral dieser Gleichung lautet

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} f(y) = f(2\eta\sqrt{kt}) &= \frac{C_1}{8r_1^2} \cdot e^{r_1 y} + \frac{C_2}{8r_2^2} \cdot e^{r_2 y} \\ &+ \frac{C_3}{8r_3^2} \cdot e^{r_3 y} + \frac{\gamma^3 c_0}{l + \gamma^3} \cdot e^{\gamma y}, \end{aligned} \right.$$

da

$$\frac{1}{8r_1^2(\gamma + r_1)} + \frac{1}{8r_2^2(\gamma + r_2)} + \frac{1}{8r_3^2(\gamma + r_3)} = \frac{1}{r^2 + \gamma^3} = \frac{1}{l + \gamma^3}$$

ist.

Zur Bestimmung der drei Konstanten C_1 , C_2 und C_3 haben wir außer den Gleichungen (14') und (15') die Bedingung für $t=0$, $J=0$ oder $(\partial c'/\partial z)_{z=0}=0$; setzen wir den aus Gleichung (30) hierfür sich ergebenden Wert ein, so folgt, daß sein muß

$$(18') \quad f'(0) = c'_0 \gamma.$$

Setzt man den Ausdruck für $f(2\eta\sqrt{k}t)$ aus Gleichung (34) ein in die Gleichung

$$c'_{z=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta\sqrt{k}t) d\eta,$$

so folgt, da $E' = (RT/c_0) \cdot c'_{z=0}$ analog wie oben

$$(35) \quad \left\{ E' = \frac{RT}{c_0 \sqrt{\pi}} \left\{ C_1' \cdot e^{r_1^2 k t} \int_{r_1 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + C_2' \cdot e^{r_2^2 k t} \int_{r_2 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \right. \\ \left. \left. + C_3' \cdot e^{r_3^2 k t} \int_{r_3 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{\gamma^2 c'_0}{l + \gamma^2} \cdot e^{\gamma^2 k t} \int_{\gamma \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right\} \right\},$$

worin $C_1' = C_1/3r_1^2$ etc. gesetzt ist.

Über das Abklingen der Glieder dieser Formel für die Entladung gilt dasselbe wie für die der Gleichung (26) für die Ladung, die oszillatorischen konvergieren genau so wie früher sehr schnell gegen Null. Vernachlässigen wir sie daher, so bekommen wir

$$(36) \quad E' = \frac{RT}{c_0 \sqrt{\pi}} \left\{ C_1' \cdot e^{l^2/3 k t} \int_{l^2/3 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{\gamma^2 c'_0}{l + \gamma^2} \cdot e^{\gamma^2 k t} \int_{\gamma \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right\}.$$

Hier ist bekanntlich $l = \frac{RT}{sqpk^2 c_0}$.

Der Ausdruck besteht aus zwei Gliedern; das zweite trägt offenbar der Diffusion infolge des anfänglich vorhandenen Konzentrationsgefälles Rechnung.

Was schließlich den physikalischen Grund dafür betrifft, daß keine den elektrischen Schwingungen der gewöhnlichen Kondensatorentladung, welche mit wachsendem Widerstande bekanntlich in die aperiodische Entladung übergehen, ent-

sprechende Oszillation existiert, so ist er offenbar darin zu suchen, daß die freie Elektrizität in der Zelle nur so schnell nachgeliefert wird, als Salz zur Elektrode hindiffundiert. Dies geschieht aber wegen der ungeheuren Reibungswiderstände nur so langsam, daß keine Schwingungen entstehen können.

B. Doppelschichten-, bez. Oberflächendichtigkeitskapazität.

Es soll jetzt der oben unter 1. besprochene Fall betrachtet werden, daß nur die Doppelschichtenkapazität, bez. die nach Warburg durch die größere Dichtigkeit des gelösten Salzes auf der Elektrode bedingte Kapazität in Betracht kommen. Es trifft das zu in den Lösungen, in denen die Ionenkonzentration so gering ist, daß die Elektrizitätsmengen, die nötig sind, um die Konzentration zu verändern, klein sind im Vergleich zu denen, welche die mit der zugehörigen Änderung der Potentialdifferenz verbundene Änderung in der Dichte der Beladung der Doppelschicht, bez. nach Warburg der Dichte der Salzschrift erfordert. Zwischen Doppelschichten- und Oberflächendichtigkeits-theorie der Kapazität soll hier nicht entschieden werden¹⁾; im allgemeinen dürfte es sich in den Lösungen der typischen Salze und Säuren um die erstere handeln, doch lassen die Erscheinungen der Elektrokapillarität und der Tropfelektroden schließen, daß in den Lösungen der sogenannten Komplexsalze auch die letztere in Betracht kommt. Formal ergeben beide Theorien dasselbe Resultat; an Stelle der Doppelschichtenkapazität C tritt in der anderen Theorie einfach $\epsilon \cdot (\partial \Gamma / \partial E)$, worin Γ bei Warburg²⁾ die Oberflächendichtigkeit des Salzes auf der Elektrode bezeichnet. Die Formeln sollen hier nur gemäß der Theorie der elektrischen Doppelschichten entwickelt werden, sie lassen sich ohne weiteres nach dem Obigen in die der anderen überführen.

Die Formeln sind hier, wo die Diffusion keine Rolle spielt, völlig analog denen der gewöhnlichen Kondensatorentladung, nur steht an Stelle der Kondensator- die Doppelschichtenkapazität. Wir haben also die bekannten Gleichungen

$$(37) \quad p \frac{dJ}{dt} + Jw - E' = 0,$$

1) Das Nähere vgl. F. Krüger, l. c.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 6. p. 125. 1901.

wo wiederum

$$E' = RT \ln \frac{c}{c_0} = RT \frac{c - c_0}{c_0} = RT \frac{c'}{c_0}$$

ist, also

$$(37') \quad p \frac{dJ}{dt} + Jw - \frac{RTc'}{c_0} = 0;$$

ferner ist, wenn Q die Elektrizitätsmenge bezeichnet,

$$(38) \quad \begin{cases} J = - \frac{dQ}{dt} = - C \cdot \frac{dE'}{dt} = - C \left(\frac{\partial E'}{\partial c} \right)_{c=c_0} \cdot \frac{dc_{z=0}}{dt} \\ = - C \frac{RT}{c_0} \frac{dc_{z=0}}{dt} = - C \cdot \frac{RT}{c_0} \cdot \frac{dc'_{z=0}}{dt}, \end{cases}$$

mithin

$$\frac{dJ}{dt} = - C \cdot \frac{RT}{c_0} \cdot \frac{d^2 c'_{z=0}}{dt^2}.$$

In Gleichung (37') eingesetzt, ergibt das

$$(39) \quad \frac{d^2 c'_{z=0}}{dt^2} + \frac{w}{p} \cdot \frac{dc'_{z=0}}{dt} + \frac{1}{pC} c'_{z=0} = 0.$$

Die weitere Behandlung dieser Gleichung ist aus den Lehrbüchern bekannt; die Grenze der Periodizität ist bekanntlich gegeben durch $w = 2\sqrt{p/C}$, und, falls w^2 neben $4p/C$ zu vernachlässigen ist, beträgt die Schwingungsdauer $T = 2\pi\sqrt{pC}$.

C. Gleichzeitiges Vorhandensein von Diffusions- und Doppelschichtenkapazität.

Zu erörtern ist jetzt noch der Fall des gleichzeitigen Vorhandenseins von Diffusions- und Doppelschichtenkapazität; da wir bei zu vernachlässigenden Ohmschen Widerstände in dem einen Grenzfalle, wenn wir von der nicht zur Beobachtung kommenden, schnell abklingenden Oszillation absehen, praktisch stets eine aperiodische, im anderen Grenzfalle eine oszillatorische Entladung haben, so muß es einen Übergang der einen in die andere geben, und es entsteht die interessante Frage, wie dieser Übergang vor allem von der eingeschalteten Selbstinduktion und der Stärke der Diffusion abhängt.

Während alles andere unverändert bleibt, erhalten wir einfach an Stelle der Gleichung (4')

$$J = \varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0}$$

und (38)

$$J = - C \frac{RT}{c_0} \cdot \frac{dc'_{z=0}}{dt}$$

die Vereinigung beider

$$(40) \quad J = \varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0} - C \frac{RT}{c_0} \cdot \frac{dc'_{x=0}}{dt},$$

folglich

$$\frac{dJ}{dt} = \varepsilon q k \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0} - C \frac{RT}{c_0} \frac{d^2 c'}{dt^2}.$$

In die Gleichung (28)

$$p \frac{dJ}{dt} - RT \frac{c'_{x=0}}{c_0} = 0$$

eingesetzt, ergibt sich

$$(41) \quad \frac{d^2 c'_{x=0}}{dt^2} - \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0} + \nu \cdot c'_{x=0} = 0,$$

worin

$$\mu = \frac{\varepsilon q k c_0}{C R T} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{1}{p C} \quad \text{ist.}$$

Als Integral der Diffusionsgleichung (1') benutzen wir wiederum Gleichung

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} c' = \frac{c'_0}{\sqrt{\pi}} & \left\{ \begin{aligned} e^{-\gamma z + \gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta - e^{\gamma z + \gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta \end{aligned} \right. \\ & \left. \begin{aligned} \gamma \sqrt{k t} - \frac{z}{2 \sqrt{k t}} & \quad \gamma \sqrt{k t} + \frac{z}{2 \sqrt{k t}} \end{aligned} \right\} \\ & - \frac{z}{2 \sqrt{k t}} \\ & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-\eta^2} f(z + 2\eta \sqrt{k t}) d\eta. \end{aligned} \right.$$

Bildet man die Ausdrücke für

$$\frac{d^2 c'_{x=0}}{dt^2}, \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0}$$

und $c'_{x=0}$ wie oben, so findet man, daß die Bedingungs-
gleichung (41) erfüllt ist, falls gesetzt wird

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f''(2\eta \sqrt{k t}) d\eta - \alpha \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta \sqrt{k t}) d\eta \\ & + \beta \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'(2\eta \sqrt{k t}) d\eta \\ & = \frac{\gamma^2 c'_0 \mu}{k^2} \cdot e^{\gamma^2 k t} \int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta = \frac{\gamma^2 c'_0 \mu}{k^2} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2 + 2\gamma \eta \sqrt{k t}} d\eta, \end{aligned} \right.$$

worin

$$\alpha = \frac{\mu}{k} = \frac{\varepsilon q c_0}{C R T} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\gamma}{k^2} = \frac{1}{k^2 p C} \quad \text{ist.}$$

Dieser Bedingung wird genügt, falls man setzt

$$(42') \quad f^{IV}(y) - \alpha f'''(y) + \beta f(y) = \frac{\gamma^2 c_0' \mu}{k^2} e^{\gamma y},$$

wo wiederum $y = 2 \eta \sqrt{k t}$.

Ferner muß, damit Gleichung (41) erfüllt wird, sein

$$(43) \quad f(0) = c_0',$$

$$(44) \quad f'(0) = 0$$

und

$$(45) \quad -k f'''(0) + \mu f''(0) + \gamma^2 c_0' \mu = 0.$$

Die Integration der Gleichung (42') ergibt

$$(46) \quad f(y) = \frac{C_1 e^{r_1 y}}{4 r_1^3 - 3 \alpha r_1^2} + \dots + \frac{C_4 e^{r_4 y}}{4 r_4^3 - 3 \alpha r_4^2} + A \cdot e^{\gamma y},$$

worin

$$A = \frac{\gamma^2 c_0' \mu}{k^2} \left(\frac{1}{4 r_1^3 - r_1^2 (3 \alpha - 4 \gamma) - 3 \alpha r_1^2} + \dots + \frac{1}{4 r_4^3 - r_4^2 (3 \alpha - 4 \gamma) - 3 \alpha r_4^2} \right),$$

und r_1, r_2, r_3 und r_4 die Wurzeln der Gleichung

$$(47) \quad r^4 - \alpha r^3 + \beta = 0$$

bedeuten.

Zur Bestimmung der vier Integrationskonstanten haben wir ferner noch die Bedingung für $t=0$

$$J = \varepsilon q k \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} - \frac{C R T}{c_0} \cdot \frac{d c'_z=0}{d t} = 0,$$

oder, wenn wir die aus Gleichung (30) folgenden Werte für

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{und} \quad \frac{d c'_z=0}{d t}$$

einsetzen

$$\mu \gamma c_0' + \frac{\mu c_0'}{\sqrt{k t}} - \frac{\mu f(0)}{\sqrt{k t}} + \mu f''(0) + \frac{k f''(0)}{\sqrt{k t}} - k f'''(0) = 0.$$

Durch Einsetzung der Gleichungen (43) und (44) geht sie über in

$$(48) \quad f''(0) = \frac{\mu \gamma c_0'}{k}.$$

Dadurch geht Gleichung (45) über in

$$(45'') \quad f'''(o) = \frac{\mu \gamma c_0'}{k} \left(\gamma + \frac{\mu}{k} \right).$$

Durch die Gleichungen

$$(43) \quad f(o) = c_0',$$

$$(44) \quad f'(o) = 0,$$

$$(47) \quad f''(o) = \frac{\gamma^2 c_0' \mu}{k},$$

$$(45') \quad f'''(o) = \frac{\mu \gamma c_0'}{k} \left(\frac{\mu}{k} + \gamma \right)$$

sind die vier Integrationskonstanten völlig bestimmt.

Mittels der Gleichung

$$c_z' = 0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta \sqrt{k t}) d\eta$$

ergibt sich, da

$$E' = R T \cdot \frac{c_z' = 0}{c_0}$$

$$(49) \quad \left\{ E' = \frac{R T}{c_0 \sqrt{\pi}} \left\{ C_1' e^{\gamma_1^2 k t} \int_{\gamma_1 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + \dots + C_4' e^{\gamma_4^2 k t} \int_{\gamma_4 \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right. \right. \\ \left. \left. - A \cdot e^{\gamma^2 k t} \int_{\gamma \sqrt{k t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right\} \right\},$$

worin

$$C_1' = \frac{C_1}{4 r_1^3 - 3 \alpha r_1^2} \text{ etc.}$$

Die Frage nach der Periodizität oder Aperiodizität der Entladung fällt natürlich auch hier wieder zusammen mit der Frage nach der Existenz imaginärer oder reeller Wurzeln und zwar der Gleichung vierten Grades

$$(46) \quad r^4 - \alpha r^3 + \beta = 0.$$

Die Antwort hierauf gibt bekanntlich die Diskriminante der Gleichung, ist sie negativ, so hat eine Gleichung vierten Grades zwei reelle und zwei imaginäre Wurzeln, ist die Diskriminante positiv, so haben wir entweder vier reelle oder vier imaginäre Wurzeln; um letzteres zu entscheiden, haben

wir aus der obigen mittels der Substitution $r = \varrho - \alpha/4$ die reduzierte Gleichung vierten Grades zu bilden. Sie lautet:

$$\varrho^4 + \alpha' \varrho^3 + \beta' \varrho + \gamma' = 0,$$

worin α', β', γ' konstante Koeffizienten darstellen, die sich aus den obigen Konstanten α und β leicht berechnen. Bei positiver Diskriminante existieren nun vier reelle Wurzeln, falls $\alpha' < 0$ und $\alpha'^2 - 4\gamma' > 0$ ist, und vier imaginäre Wurzeln in allen anderen Fällen. Hier ist nun

$$\alpha' = \frac{9}{8} \alpha^2 = \frac{9}{8} \left(\frac{e q c_0'}{C R T} \right)^2$$

stets positiv. Falls die Diskriminante also positiv ist, haben wir vier imaginäre Wurzeln, falls sie negativ, wie schon erwähnt, zwei reelle und zwei imaginäre.

Im letzteren Falle sind die beiden reellen Wurzeln positiv und ist der reelle Bestandteil der beiden komplexen Wurzeln negativ, da in Gleichung (47) die Glieder mit der zweiten und ersten Potenz von r fehlen. Aus letzterem Grunde haben auch die reellen Bestandteile der im Falle einer positiven Diskriminante vorhandenen zwei komplexen Wurzelpaare entgegengesetztes Vorzeichen.

Wir können die den komplexen Wurzeln $r_1 = m + in$, $r_2 = m - in$ entsprechenden Glieder der Gleichung (49) für E' , wenn $C_1' = M + iN$, $C_2' = M - iN$ gesetzt wird, transformieren in

$$(50) \left\{ \begin{aligned} & 2(M \cos 2mnkt - N \sin 2mnkt) e^{m^2 kt} \int_{m\sqrt{k}t}^{\infty} e^{-\eta^2} \cos(2\eta n\sqrt{k}t) d\eta \\ & + 2(M \sin 2mnkt + N \cos 2mnkt) e^{m^2 kt} \int_{m\sqrt{k}t}^{\infty} e^{-\eta^2} \sin(2\eta n\sqrt{k}t) d\eta. \end{aligned} \right.$$

Für ein positives m konvergieren mit wachsenden Werten von t beide Teile dieses Ausdruckes gegen Null, für ein negatives m ersichtlich nur der zweite Teil. Für den ersten Teil gilt die schon oben benutzte Gleichung für einen weit entfernten Anfangszustand:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} \cos(2\eta n\sqrt{k}t) d\eta = \sqrt{\pi} \cdot e^{-n^2 t}.$$

Für das komplexe Wurzelpaar, dessen reeller Teil negativ ist, konvergiert also der Ausdruck (50) mit wachsendem t gegen

$$2\sqrt{\pi} \cdot e^{-(n^2 - m^2)kt} \cdot (M \cos(2mnkt) - N \sin(mnkt)).$$

Setzt man $m + in$ ein in Gleichung (47), so findet man

$$(51) \quad n^2 = m^2 \cdot \frac{3\alpha - 4m}{\alpha - 4m}.$$

Für ein negatives m ist also n größer als m , wie es sein muß, damit dies Glied für $t = \infty$ gegen Null konvergiert.

Die Diskriminante der Gleichung (47) lautet nun

$$D = \beta^2(4^4\beta - 3^3\alpha^4), \\ = \frac{1}{k^4 p^3 C^2} \left(\frac{4^4}{k^2 p C} - 3^3 \left(\frac{\varepsilon q c_0}{C R T} \right)^4 \right).$$

Damit die Diskriminante negativ ist, also zwei Wurzeln reell sind, muß also $3^3\alpha^4 > 4^4\beta$ sein; da aber β eine große Zahl darstellt, so muß in diesem Falle α sehr groß sein, dann ist aber auch n sehr viel größer als m . Die neben der aperiodischen vorhandene oszillatorische Entladung klingt also im Vergleich mit dieser außerordentlich schnell ab. Sie wird daher der Beobachtung ebensowenig zugänglich sein, wie die bei der reinen Diffusionskapazität vorhandene. Praktisch können wir also sagen, daß wir bei negativer Diskriminante stets nur eine aperiodische Entladung vor uns haben.

Damit zwei Paare komplexer Wurzeln vorhanden sind, die Diskriminante also positiv ist, muß $3^3\alpha^4 < 4^4\beta$ sein; je kleiner aber α ist, um so näher kommt n an m heran, um so kleiner wird daher $n^2 - m^2$, um so langsamer wird daher die dem komplexen Wurzelpaare mit negativem reellem Bestandteil m entsprechende Schwingung abklingen. Ihre Schwingungsdauer ist $T = 2\pi/mnk$. Die zweite außerdem vorhandene Schwingung, deren Existenz an das komplexe Wurzelpaar mit positivem reellen Bestandteil m geknüpft ist, konvergiert im Vergleich hiermit sehr schnell gegen Null, wie Gleichung (50) lehrt. Diese zweite Schwingung wird sich daher der Beobachtung entziehen, die im Falle einer positiven Diskriminante langsam abklingende Schwingung entspricht also dem Wurzelpaare, dessen reeller Bestandteil negativ ist.

Gleichung (49) für E' lehrt nun aber, daß außer den bisher betrachteten vier ersten Gliedern noch ein fünftes vorhanden ist, welches stets aperiodisch abklingt. Es trägt dies ebenso wie das zweite Glied in Gleichung (36) der Spannungsabnahme der Zellen infolge der Diffusion des ursprünglich zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Konzentrationsgefälles Rechnung. Sehen wir also von den praktisch nicht in Betracht kommenden, sehr schnell abklingenden Oszillationen ab, so können wir sagen, daß im Falle einer negativen Diskriminante stets nur eine aperiodische Entladung stattfindet, deren Formel aus zwei Gliedern besteht, das eine der Spannungsabnahme durch den Strom, das andere der Diffusion infolge der anfänglichen Konzentrationsdifferenz entsprechend; daß ferner im Falle einer positiven Diskriminante eine aperiodische, der durch Diffusion des ursprünglich vorhandenen Konzentrationsgefälles erfolgenden Spannungsabnahme zugehörige Entladung vorhanden ist, der sich eine oszillatorische



Fig. 1.

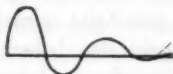


Fig. 2.

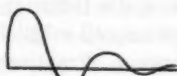


Fig. 3.

durch den Strom superponiert. In Fig. 1 ist eine aperiodische Entladung, in Fig. 2 eine gedämpfte Schwingung und in Fig. 3 die dem zuletzt besprochenen Fall entsprechende Superposition beider veranschaulicht.

Nun lautet die Diskriminante der Gleichung (47)

$$D = \frac{1}{k^4 p^2 C^2} \left(\frac{4^4}{k^2 p C} - 3^3 \left(\frac{q q_0}{C R T} \right)^4 \right).$$

Sie wird negativ sein, die Entladung also eine aperiodische, wenn die Diffusionskonstante k und die Konzentration c_0 groß ist, was ja ganz plausibel; und ferner, wenn die Doppelschichtenkapazität C klein ist; letzteres offenbar, weil dann der Strom, der zur Ladung der Doppelschicht dient und zur Oszillation führt, klein ist gegenüber dem Strom, der die Konzentration verändert, also der Diffusion unterworfen ist und somit Aperiodizität bedingt. Betrachten wir nun den Einfluß der Selbstinduktion p , so finden wir das auf den ersten Blick überraschende Resultat, daß, je kleiner die Selbstinduktion ist,

um so stärker oszillatorisch die Entladung ist, und daß diese mit zunehmender Selbstinduktion schließlich sicher aperiodisch werden muß. In bezug auf die Dämpfung durch Diffusion wirkt also die Selbstinduktion genau umgekehrt wie bei der Widerstandsdämpfung. So auffällig das zunächst erscheint, so erklärt es sich doch leicht, wenn man bedenkt, daß die Diffusion um so wirksamer und stärker dämpft, je langsamer die Schwingungen sind; sie sind aber um so langsamer, je größer die Selbstinduktion ist. Wenn bei hinreichend kleiner Selbstinduktion die Schwingungsdauer sehr klein ist, so verschwindet der Einfluß der Diffusion völlig gegenüber den Strömen zum Laden der Doppelschicht, genau so wie bei hinreichend schnellem Wechselstrom die Diffusion keine Rolle mehr spielt und nur noch die Doppelschichtenkapazität in Erscheinung tritt.

Da die Doppelschichtenkapazität stets vorhanden ist, auch in den Zellen, in denen wegen großer Ionenkonzentration im allgemeinen die Diffusion sehr ins Gewicht fällt, so wäre es hier nach prinzipiell möglich, jede Zelle zu oszillatorischer Entladung zu bringen. Praktisch geht das jedoch nicht, da hierzu die Voraussetzung von verschwindend kleinem Ohmschen Widerstande gehört, dieser jedoch in dem Elektrolyten der Zelle meist recht erheblich, jedenfalls sehr viel größer als in dem rein metallischen Entladungskreise eines gewöhnlichen Kondensators ist.

D) Kapazität der Ionenreaktionsgeschwindigkeit.

Es wäre nun noch der in der Einleitung unter 3. behandelte Fall zu besprechen, in dem die Polarisierung nur bedingt ist durch die Geschwindigkeit der Ionenreaktion. Es hat das keinerlei Schwierigkeit; allein eine ausführliche Berechnung erübrigt sich, da sich das Resultat leicht übersehen läßt. Genau nämlich wie im Falle der Diffusion wird auch hier die Elektrizität, wenn auch mit einer erheblich größeren, so doch auch nur endlichen Geschwindigkeit nachgeliefert; beobachtbare Oszillationen können auch hier nicht auftreten. Der Grund hierfür ist derselbe, aus dem auch chemische Reaktionen niemals über das Ziel hinausschießen und oszillieren können; die Tatsache, daß hier durch die eingeschaltete Selbstinduktion eine größere Trägheit in das System

gebracht ist, ändert daran ebensowenig, wie die größere oder geringere Schwere der reagierenden Atome in den Reaktionen. Der Fall ist auch der experimentellen Angreifbarkeit viel weniger günstig, als alle anderen, da die Polarisierbarkeit hier so klein, bez. die Kapazität so groß ist, daß selbst bei einer Möglichkeit der oszillatorischen Entladung wegen des ja praktisch immer vorhandenen Widerstandes ungeheuerlich große Selbstinduktionsrollen eingeschaltet werden müßten, um Resultate zu erzielen. Hierauf sei daher nicht weiter eingegangen.

E. Einfluß der Stromintensität.

Bei allen bisherigen Betrachtungen haben wir nur sehr schwache Ströme, also sehr geringe Polarisationen vorausgesetzt, diese so klein, daß in der Formel dafür das erste Glied der Reihenentwicklung des Logarithmus genügte. Es fragt sich, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn diese Grenze überschritten wird. Um die Salze streng theoretisch zu behandeln, wären also außer dem ersten noch mehrere Glieder der Reihe des Logarithmus beizubehalten und in die Formeln einzusetzen. Das würde aber bei der Kompliziertheit der letzteren zu sehr unübersichtlichen Ausdrücken führen, die der weiteren Berechnung sehr große Schwierigkeiten bieten dürften. Auf diesen Weg wollen wir daher verzichten, zumal sich das Resultat auch ohne spezielle Rechnung voraussehen läßt. Es ist nämlich offenbar klar, daß, je größer die anfängliche Polarisation und damit das Konzentrationsgefälle, um so größer die Verluste durch Diffusion sind; während die Doppelschichtenkapazität konstant bleibt, fällt ihr gegenüber bei zunehmender Polarisation die Diffusion mehr und mehr ins Gewicht. Es ist das identisch mit dem schon früher von verschiedenen Autoren gefundenen Resultate, welche ich bereits an anderen Orten (l. c.) in diesem Sinne deutete, daß nämlich im Falle der von der Schwingungszahl unabhängigen, d. h. der Doppelschichtenkapazität mit steigender Stromstärke die Kapazität steigt. Fällt aber mit zunehmender Stärke der Polarisation, bez. der Stromstärke des induzierenden Stromes die Diffusion immer mehr ins Gewicht, so wird damit auch eine anfänglich oszillatorische Entladung mehr und mehr in die aperiodische übergehen; bei hinreichend starker Polarisation

kann keine elektrolytische Zelle oszillatorische Entladung zeigen.

III. Versuchsanordnung.

Die zum Nachweis der oszillatorischen Entladung von Kondensatoren am häufigsten benutzten Methoden, also vor allem die Beobachtung des Funkenbildes im rotierenden Spiegel oder die Benutzung der Braunschen Röhre sind hier offenbar nicht anwendbar, da sie viel zu starke Strömung zur Voraussetzung haben. Aus demselben Grunde ist aber auch noch der Oszillograph nicht brauchbar, der, da es sich wegen der großen Kapazitäten und Selbstinduktionen wenigstens zum Teil hier um relativ langsame Schwingungen handelt, sonst wohl in Betracht käme; denn auch er reagiert wenigstens in der meist verwandten Konstruktion erst auf Ströme von etwa $\frac{1}{100}$ Amp.¹⁾ So blieb fast als einziger, aber auch, wie sich zeigte, sehr geeigneter Apparat der Helmholtzsche Pendelunterbrecher übrig, der in neuerer Zeit auch z. B. von Tallqvist²⁾ und Seiler³⁾ zum Nachweis der Eigenschwingungen von Kondensatoren verwandt wurde. Die Versuchsanordnung ist einfach die schon von N. Schiller⁴⁾ benutzte, in Fig. 4 skizzierte.

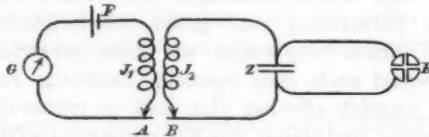


Fig. 4.

A bildet die erste, *B* die zweite Unterbrechungsstelle des Pendelunterbrechers; der primäre induzierende Stromkreis wird gebildet durch die Induktionsrolle J_1 , den Strom liefernden Akkumulator *F* und das Galvanometer *G*; der zweite, induzierte Kreis durch die über die Rolle J_1 gewickelte Induktionsrolle J_2

1) Hr. A. Blondel hat jedoch auch (Journ. d. Phys. (4) p. 273. 1902), wie ich erst nachträglich sehe, einen Oszillographen konstruiert, der 0,0001 Amp. abzulesen gestattet; in günstigen Fällen würde sich hiermit der Nachweis langsamerer Oszillationen von Zellen wohl führen lassen.

2) Hj. Tallqvist, Wied. Ann. 60. p. 248. 1897.

3) U. Seiler, Wied. Ann. 61. p. 30. 1897.

4) N. Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 585. 1875.

und die Polarisationsstelle Z ; an dieser liegt das Elektrometer E . Der Kontakt A wird zuerst unterbrochen, dadurch wird im Kreise B, J_2, Z ein Strom induziert, der sich dann hier aperiodisch oder oszillatorisch entlädt. Wird dann der Kontakt D unterbrochen, so entlädt sich die in diesem Moment in Z vorhandene Elektrizitätsmenge in das Elektrometer E und gibt hier einen beobachtbaren Ausschlag. Indem man nun den Kontakt D mittels eines Schraubenganges allmählich verschiebt, bekommt man nach und nach die zu verschiedenen Zeiten auf Z vorhandene Spannung und kann so die ganze Entladungskurve aufnehmen.

Der von mir benutzte Pendelunterbrecher¹⁾ war von Edelmann²⁾ (München) gearbeitet und funktionierte bei sorgfältiger Behandlung recht gut; da an dem Reibungskontakt an der Drehachse der Kontakthebel variable Übergangswiderstände auftraten, überbrückte ich sie noch durch feine Drähte, die diesen Übelstand unschädlich machten und sonst nicht störten. Die Konstanz der induzierenden Stromstärke, welche je nach der Polarisierbarkeit der Zellen und sonstigen Variablen, zwischen etwa $\frac{1}{1000}$ —0,9 Amp. lag, wurde während eines Versuches an dem Galvanometer G kontrolliert. Die Eichung des Pendelunterbrechers geschah durch die Beobachtung der berechenbaren Schwingungsdauer eines Systems aus bekannter Selbstinduktion (10^8 cm) und Kapazität (1 Mikrof.); es wurde die Zeit von zehn halben Schwingungen bestimmt; so ergab sich, daß eine Verschiebung des Kontaktes um einen kleinen Skalenteil einer Zeit von 0,00000163 Sek. entspricht. Die primäre Induktionsrolle hatte eine Selbstinduktion von etwa 10^8 cm; über sie war die sekundäre Rolle J_2 gewickelt, in 16 Abteilungen geteilt zwischen ca. 16^8 — $3 \cdot 10^8$ cm; durch ein in die primäre Rolle einschiebbares Glasrohr, gefüllt mit nicht sehr fest gepreßtem Eisenpulver, das Wirbelströme kaum zuließ, konnte die Selbstinduktion der sekundären Spule noch auf etwa das Doppelte erhöht werden. Als noch höhere Selbstinduktion bis zu etwa $3 \cdot 10^9$ cm = 3 Henry benutzte ich die sekundäre

1) Für die große Liebenswürdigkeit, mit der mir Hr. Prof. Simon den Apparat aus seinem Institut zur Verfügung stellte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

2) M. Edelmann, Ann. d. Phys. 3. p. 274. 1900.

Wicklung eines sehr dickdrähtigen Induktoriums (Widerstand gleich ca. 100 Ohm), als noch kleinere eine Selbstinduktionsnormale von 10^5 cm, die durch eine andere von 10^6 cm, welche davor geschoben war, induziert wurde. *E* war ein Dolezalelektrometer mit Quarzfadensuspension, die Empfindlichkeit des bei den meisten Versuchen benutzten Fadens betrug etwa 1 m einseitigen Ausschlag pro 1 Volt; dies Instrument ist wegen des außerordentlich leichten Systems sehr geeignet zu ballistischen Messungen. Die Nadel war mittels zweier, der anderen Orten¹⁾ beschriebenen Batterien kleiner Westonnormalelemente auf 200 Volt geladen; die Benutzung der städtischen Spannung von 220 Volt war wegen der großen Schwankungen derselben völlig ausgeschlossen. *Z* bestand aus einer Batterie von meistens 20 hintereinander geschalteten Zellen der zu untersuchenden Art; die beiden Elektroden waren in jeder Zelle gleich groß, die Kapazität einer Zelle daher die Hälfte der einer solchen mit einer kleinen und einer sehr großen Elektrode, die aller 20 Zellen also $\frac{1}{40}$ der Kapazität einer einzelnen Elektrode. Man kann freilich diese für die Erzielung kürzerer Schwingungsdauer wünschenswerte Verkleinerung der Kapazität auch einfach durch Verkleinerung der Elektrodenflächen einer einzelnen Zelle erzielen, das Verhältnis des Widerstandes der Zelle zu ihrer Kapazität wird dadurch ja auch nicht ungünstiger, sondern bleibt dasselbe. Wohl aber wird durch Benutzung mehrerer größerer, hintereinander geschalteter statt einer kleineren Elektrode bei gleichem Elektrometerausschlag die Stromdichte verkleinert, und das ist sehr wünschenswert, da, wie oben erwähnt, nur sehr schwache Polarisationen zulässig sind. Die maximalen Elektrometerausschläge lagen je nach der Art der Elektroden zwischen etwa 3–30 cm, die diesen entsprechenden Polarisationen betrugen also, selbst wenn man annimmt, daß der ballistische Ausschlag nur das Dreifache des stationären ist, weniger als $\frac{1}{10}$, meistens aber weniger als $\frac{1}{100}$ Volt. Die Form der Elektroden selbst wird weiter unten in den einzelnen Fällen beschrieben werden.

Es wurde also die oszillatorische Entladung, nicht die Ladung beobachtet; letzteres würde verschiedene Vorteile

1) F. Krüger, Physik. Zeitschr. 7. p. 182. 1906.

bieten, da die Ladespannung genauer angebbar sein würde, wie die induzierte, welche zur Entladung führt. Doch entstehen dafür andere Komplikationen bei der Untersuchung der Ladungskurven. Vor allem funktionieren Unterbrechungskontakte erheblich besser als Schließkontakte, die bei den Ladeversuchen erforderlich sind, und die außerdem der von mir benutzte Apparat nicht besaß.

IV. Versuchsergebnisse.

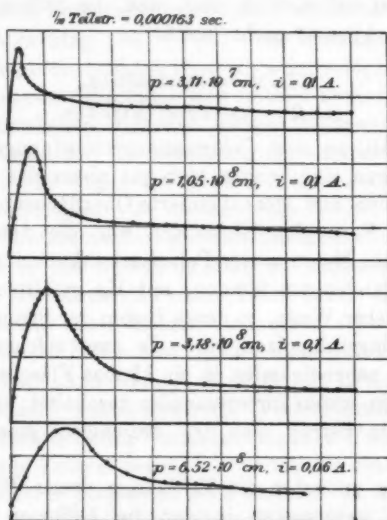
A. Quecksilberelektroden.

Als Metall, an dem Polarisationserscheinungen besonders gut zu studieren sind, eignet sich vor allem das Quecksilber, da es eine reine und stets definierte Oberflächenbeschaffenheit besitzt. Die Form der Elektroden war die von mir schon früher (l. c.) zur Messung der Polarisationskapazität verwandte, d. h., sie bestanden aus kleinen, mit Hg gefüllten Glasnäpfen von 7 mm innerer Weite, in deren Boden der Strom zuführende Platindraht eingeschmolzen war. Je zwei solcher Elektroden tauchten eng nebeneinander in ein kleines Fläschchen, und 20 dieser Flaschen waren hintereinander geschaltet; die Kapazität dieser Batterie betrug also $\frac{1}{40}$ derjenigen einer einzelnen Elektrode.

Es wurde zunächst die Entladung dieser Elektroden in einer Lösung untersucht, in der die Diffusion eine überwiegende Rolle spielt. Aus den Untersuchungen über Polarisationskapazität ist bekannt, daß Quecksilberelektroden in einer Lösung von $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, gesättigt mit Hg_2SO_4 , sich diesem Falle der reinen Diffusionskapazität entsprechend verhalten, in dem wenigstens für Wechselströme bis ca. 500 Polwechseln ihre Kapazität sehr angenähert umgekehrt proportional der Wurzel auf der Schwingungszahl ist und die Phasenverschiebung des Wechselstromes 45° beträgt. Die Entladungskurven der Elektroden in dieser Lösung sind in der beistehenden Fig. 5 gegeben; die eingeschalteten Selbstinduktionen betrugen $3,11 \cdot 10^7$, $1,05 \cdot 10^8$, $3,18 \cdot 10^8$ und $6,52 \cdot 10^8$ cm. Der Maßstab der Abszisse (Zeit) ist in der Figur angegeben, die Ordinate (Spannung) ist in willkürlichem Maße aufgetragen, i bedeutet die induzierende Stromstärke. Zwischen der Aufnahme von zwei aufeinanderfolgenden Punkten der Kurve lag jedesmal eine Zeit von

2 Minuten; der Versuch zeigte, daß dies Intervall genügte, um die Einwirkung der vorhergehenden Polarisierung durch den Kurzschluß gänzlich wieder verschwinden zu lassen.

Wie die Kurven zeigen, ist die Entladung in Übereinstimmung mit der Theorie eine durchaus aperiodische; der



Quecksilberelektroden in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, ges. mit Hg_2SO_4 .

Fig. 5.

Abfall mit der Zeit ist um so langsamer, je größer die Selbstinduktion des Kreises ist. Deutlich in Erscheinung tritt das Ansteigen der Polarisierung im ersten Moment, dies ist also keineswegs ein unendlich schnelles; die relative Langsamkeit des Anstieges ist offenbar bedingt durch die Größe der Selbstinduktion und Kapazität. Der ansteigende Teil der Kurve erscheint ferner abgeflacht infolge der Diffusion.

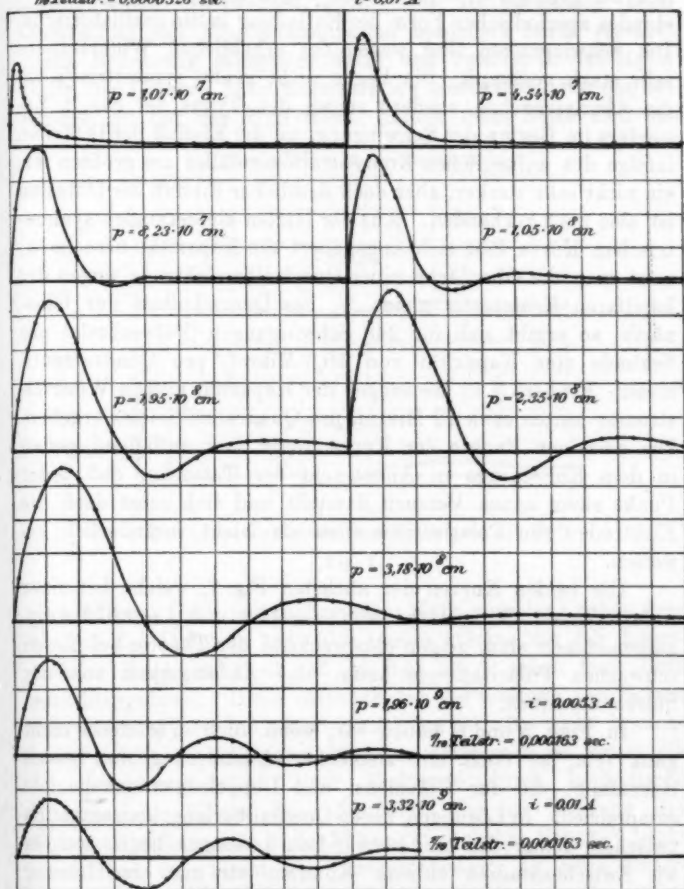
Entladekurven von durchaus aperiodischem Charakter ergaben ferner 20 hintereinander geschaltete Elektroden von 1 mm innerem Durchmesser selbst bei Einschaltung einer Selbstinduktion von 3 Henry.

Eine von der Wechselstromfrequenz nur wenig abhängige

Kapazität zeigen Quecksilberelektroden in $n\text{-Na}_2\text{S}$, gesättigt mit HgS ; hier ist also der Einfluß der Diffusion gering und daher

$$\tau_{\text{Teiltr.}} = 0,0000326 \text{ sec.}$$

$$i = 0,01 \text{ A}$$



Quecksilberelektroden in $n\text{-Na}_2\text{S}$, ges. mit HgS .

Fig. 6.

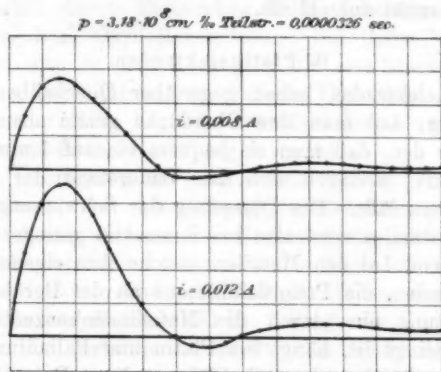
nach der Theorie eine oszillatorische Entladung zu erwarten. Die mit zunehmender Selbstinduktion von $p = 1,07 \cdot 10^{-7}$ bis

$p = 3,32 \cdot 10^9$ cm aufgenommenen neun Kurven der Fig. 6 zeigen sehr deutlich den allmählichen Übergang der anfänglich bei geringer Selbstinduktion wegen des Ohmschen Widerstandes aperiodischen Form der Entladung in die oszillatorische. Die Schwingungen sind wegen des erheblichen Widerstandes sehr stark gedämpft. Sie liegen nicht genau symmetrisch um die Abszissenachse, sondern zeigen den Typus der Fig. 3, besonders im Beginn der Schwingung, wo der Einfluß der Diffusion infolge des anfänglichen Konzentrationsgefälles am größten ist; ein nicht sehr starker, aber doch deutlicher Einfluß der Diffusion ist also noch vorhanden. Aus der letzten einigermaßen symmetrischen Kurve läßt sich angenähert die Kapazität berechnen; setzt man die Oberfläche einer Quecksilberelektrode wegen der kapillaren Krümmung gleich $\frac{5}{4}$ des Querschnittes der Glasnöpfe, so ergibt sich für 248 Schwingungen (Polwechseln) pro Sekunde eine Kapazität von 10,3 Mikrof. pro Quadratzentimeter. Frühere (l. c.) Messungen der Kapazität mittels Wechselstromes hatten etwa 12 Mikrof. pro Quadratzentimeter ergeben. Die einzelnen Punkte der Kurve liegen fast auffallend genau in dem Kurvenzuge in Anbetracht der Tatsache, daß jeder Punkt einen neuen Versuch darstellt und sich sonst doch die Elektroden von Polarisationszellen als leicht veränderlich erweisen.

Die beiden Kurven der nächsten Fig. 7, welche bei einer induzierenden Stromstärke von $i = 0,08$ und $i = 0,012$ Amp. aufgenommen sind, zeigen entsprechend der Theorie bei diesen schwachen Polarisierungen kaum eine Abhängigkeit von der Stärke derselben.

In Figg. 5 und 6 haben wir, wenn auch in letzterer nicht ganz rein, so doch mit ziemlicher Annäherung die beiden Grenzfälle, die der Diffusions- und Doppelschichtenkapazität entsprechen. In Lösungen, deren Quecksilberionenkonzentration zwischen denen der hier verwandten Lösungen liegt, werden wir Zwischenstadien haben. Könnten wir nun eine Lösung ausfindig machen, in der einerseits der Widerstand klein und zwar so klein ist, daß sein dämpfender Einfluß gegenüber dem der Diffusion verschwindet, die Diffusion aber andererseits so groß, daß bei mäßiger Größe der Selbstinduktion noch eben oszillatorische Entladung vorhanden ist, so wäre vielleicht zu

hoffen, daß man den unter II. C besprochenen Fall realisieren könnte, daß nämlich bei sehr großer Selbstinduktion die Entladung wieder aperiodisch wird. Nun ist ja gerade beim Quecksilber die Ionenkonzentration besonders leicht variabel durch Benutzung geeigneter Salze und zwar z. B. des HgCl , HgBr , HgJ , deren Ionenkonzentration stufenweise von der des Hg_2SO_4 zu der des HgS führt. Allein diese Salze sind be-



Quecksilberelektroden in $n\text{-Na}_2\text{S}$, ges. mit HgS .

Fig. 7.

ginnend vom HgCl in zunehmendem Maße komplex, neben dem Einfluß der Diffusion tritt hier immer stärker der der Ionenreaktionsgeschwindigkeit auf, im HgJ ist er schon fast allein ausschlaggebend. Diese Methode der Verwendung von Salzen mit verschiedenen Ionenkonzentrationen ist also nicht brauchbar. Leicht in beliebigem Maße zu verringern ist ferner die Ionenkonzentration an einer Elektrode durch kathodische Polarisation. Allein diese Methode, die bei Messung der Polarisationskapazität in der Wheatstoneschen Brücke¹⁾ leicht anwendbar ist, bleibt hier ausgeschlossen, da beim Unterbrechen des induzierten Stromkreises in diesem die polarisierende Gleichstromverteilung geändert wird.

Es waren daher andere Metalle zu suchen, die günstigere

1) Vgl. E. Orlich, Diss. Berlin 1896; A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 388. 1899; F. Krüger, l. c.

Verhältnisse bieten. Außer Silber, dessen Salze aber mit dem des Quecksilbers in bezug auf die hier in Frage kommenden Eigenschaften große Ähnlichkeit haben, kommt da fast nur Platin in Betracht, fast alle anderen Metalle sind, falls man nicht ganz besondere Vorrichtungen zur Fernhaltung des Luft-sauerstoffs treffen wollte, mit einer Oxydhaut in ihren Salzlösungen bedeckt, die eine Messung der eigentlichen Polarisationskapazität ausschließt.

B. Platinelektroden.

Platinelektroden haben gegenüber Quecksilberelektroden den Vorzug, daß man ihre Oberfläche genau ausmessen, vor allem aber den, daß man sie bequem bis auf 1 mm einander nähern kann, wodurch sich der Widerstand der Zelle sehr klein machen läßt. Die Dämpfung der Schwingungen infolge des Widerstandes wird also bei ihnen viel geringer sein.

Während bei den Metallen, welche ihre eigenen Ionen in Lösung senden, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle Metall-Lösung nur durch die Metallionenkonzentration der Lösung bedingt ist, hängt bei Platin und Palladium in einer bestimmten Säure- oder Alkalilösung diese Potentialdifferenz bekanntlich auch noch ab von der Beladung der Elektrode mit Wasserstoff oder Sauerstoff, d. h. nach der Nernstschen Theorie von der Lösungstension P des Wasserstoffs oder Sauerstoffs im Platin oder Palladium. Bei einer Polarisation bleibt die H- bez. OH-Ionenkonzentration der Lösung praktisch ungeändert, dagegen ändert sich die Beladung der Elektrode und führt so zu einer Änderung des Potentialsprunges. Eine Platinelektrode ist daher um so unpolarisierbarer, je stärker sie mit Wasserstoff oder Sauerstoff geladen ist, denn ein um so stärkerer Strom ist nötig, um diese Beladung zu ändern, und eine um so größere Rolle spielt die Diffusion des H_2 oder O_2 in das Innere des Platins oder in die Lösung hinein; bei schwacher H_2 - bez. O_2 -Beladung überwiegt auch hier die Doppelschichtenkapazität.

Taucht man nun eine Platin- bez. Palladiumelektrode z. B. in eine Säurelösung, so ist also ihre Potentialdifferenz gegen die Lösung sowie ihre Polarisierbarkeit noch eine undefinierte. Erst wenn man H_2 oder O_2 von bestimmtem Druck daran

leitet, oder sie kathodisch oder anodisch polarisiert, sind beide Eigenschaften bestimmt; beides ist in unserem Falle nicht anwendbar, weil ersteres einen variablen Widerstand herbeiführt, letzteres aus dem oben angegebenen Grunde.

Nun gibt es aber noch eine dritte, sehr elegante Methode, mittels der man dem Platin jede beliebige Beladung von Wasserstoff bis Sauerstoff von Atmosphärendruck verteilen kann, nämlich durch Eintauchen in die Lösungen geeigneter Reduktions- bez. Oxydationsmitteln. Bei ihrer Verwendung sollte man also in den Lösungen, die eine starke H_2 - oder O_2 -Beladung herbeiführen, aperiodische Entladung, in solchen, die eine in der Mitte liegende Potentialdifferenz und Beladung geben, oszillatorische Entladung erwarten.

Diese Überlegung ist jedoch nicht richtig. Denn setzen wir der Säure- oder Alkalilösung ein Reduktions- oder Oxydationsmittel zu, so kann die Beladung der Elektrode nicht mehr primär durch den polarisierenden Strom direkt geändert werden, sondern nur dadurch, daß der Strom das die reduzierende bez. oxydierende Kraft bedingende Verhältnis der Metallo- zu den Metallionen ändert. Es müssen also Konzentrationsänderungen in der Lösung herbeigeführt werden, und da die Konzentrationen der Metallo- und Metallionen, wenn man nicht gerade extreme Werte wählt, beträchtlich sind, wenigstens im allgemeinen noch groß im Vergleich zu der Hg-Ionenkonzentration in gesättigter Hg_2SO_4 -Lösung, so sind relativ starke Ströme zur Änderung des genannten Verhältnisses nötig, d. h. die Platinelektrode ist, obwohl sie nur schwach mit H_2 bez. O_2 geladen ist, sehr unpolarisierbar; dies ist um so mehr der Fall, als auch noch die Diffusion der Metallo- bez. Metallionen in der Lösung im gleichen Sinne wirkt. Eine Platinelektrode in einer solchen Lösung wird also sehr wahrscheinlich gegenüber Wechselstrom eine Kapazität haben, die umgekehrt proportional der Wurzel aus der Schwingungszahl ist, und eine Phasendifferenz von 45° zeigen.

Dementsprechend zeigten denn auch Platinelektroden in einer Lösung, die hergestellt war aus 1 Volum n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- $FeCl_3$ und 9 Volumen n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- $FeCl_2$, und welche dem Platin eine mittlere Beladung (Potentialdifferenz gegen die H_2 -Elektrode in normaler Säure gleich 0,680 Volt) erteilt, bei Einschaltung

einer Selbstinduktion von $3,18 \cdot 10^8$ cm nur eine schwach angedeutete und sehr stark gedämpfte Stromschwankung, aber keinen Polwechsel, also eine sehr geringe Polarisierbarkeit und großen Einfluß der Diffusion.

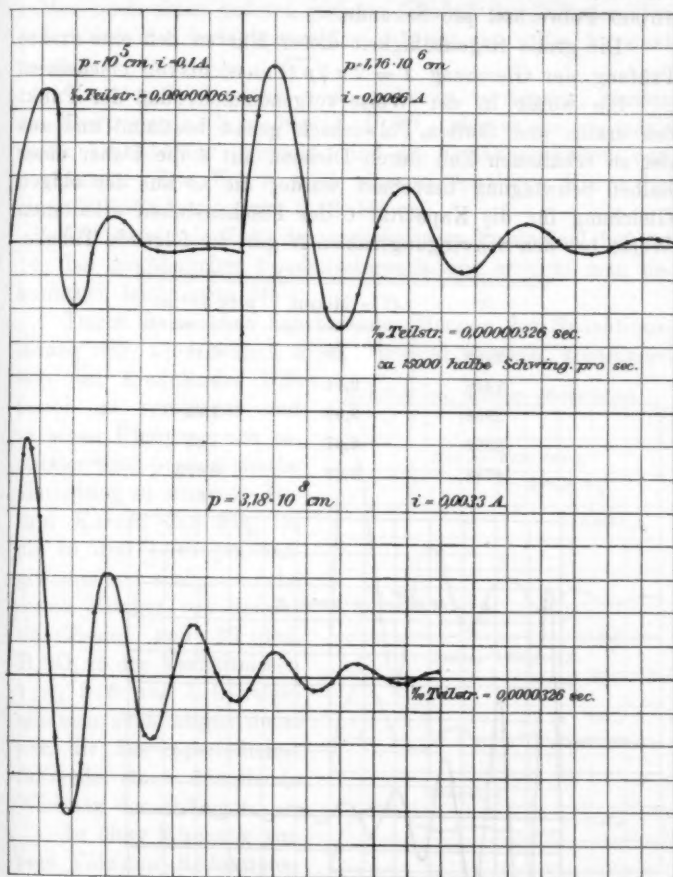
Hiernach war also auch dies Mittel, um Platinelektroden in verschiedenen Beladungszuständen zu untersuchen, nicht brauchbar. Da jedoch Platinelektroden von mittlerer H_2 - bez. O_2 -Beladung in einer Säure- oder Alkalilösung recht lange unverändert bleiben, so war es möglich, Platinelektroden, denen durch Baden in der genannten Lösung eine bestimmte, mittlere Beladung erteilt war, und die nach dem Abspülen mit reiner n-HCl in Lösungen von n-HCl gebracht waren, zu untersuchen. Indem man dann ferner mit der n-HCl-Lösung bestimmte Mengen der genannten Reduktionslösung mischte, konnte man den Anteil der Diffusion beliebig dosieren. Da hier gleichzeitig der Widerstand ein sehr geringer war, so war Aussicht vorhanden, den unter II. C behandelten Fall, wenigstens angenähert, zu realisieren.

Die zu diesen Untersuchungen benutzten Platinelektroden hätten eine Größe von 4×4 qmm, der Abstand je zwei solcher eine Zelle bildender Elektroden betrug kaum 1 mm, ihre äußere Seite war mit Wachs überzogen. Zehn solcher Zellen waren hintereinander geschaltet, die Kapazität dieser Batterie betrug also $\frac{1}{30}$ der einer einzelnen Elektrode.

Die mit diesen Elektroden zunächst in n-HCl erhaltenen Entladungskurven zeigt Fig. 8.

Sehen wir zunächst von der ersten einer Selbstinduktion von 10^6 cm zugehörigen Kurve ab, so sind die hier erhaltenen Kurven so schön und regelmäßig, wie die der Entladung eines gewöhnlichen Kondensators, nur sind die Schwingungen stärker durch Widerstand gedämpft; der Einfluß der Diffusion ist so gut wie völlig gleich Null. Die der Selbstinduktion von 10^5 cm entsprechende Kurve ist ziemlich unregelmäßig und zeigt einen deutlichen Einfluß der Diffusion. Dieser rührt her von dem im ersten Moment noch vorhandenen stärkeren Konzentrationsgefälle, analog wie bei den Kurven der Hg-Elektroden in $n-Na_2S + HgS$; die Anzahl der hier vorhandenen Polwechsel beträgt, soweit man das bei der asymmetrischen Gestalt der Kurve schätzen kann, zwischen 50000—100000 pro Sekunde.

Bei der Aufnahme dieser Kurve war auch die Grenze der Leistungsfähigkeit des Pendelunterbrechers erreicht, nach-



Platinelektroden in n-HCl.

Fig. 8.

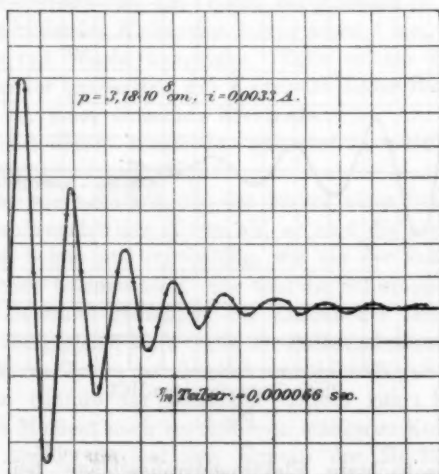
einander beobachtete Elektrometerschläge bei derselben Stellung der Kontakte wichen hier, während sie sonst sehr genau gleich waren, so erheblich voneinander ab, daß aus

dreien das Mittel genommen werden mußte. Die der Selbstinduktion von $1,16 \cdot 10^6$ cm entsprechende Kurve gibt etwa 15000 Polwechsel pro Sekunde.

Die große Regelmäßigkeit dieser Kurven ließ eine exakte Prüfung der Gleichung $T = 2\pi \sqrt{pC}$ aussichtsvoll erscheinen.

Sie wurde in der Weise vorgenommen, daß der Punkt des ersten und fünften Polwechsels genau bestimmt und aus der so erhaltenen Zeit durch Division mit 4 die Dauer einer halben Schwingung berechnet wurde; die so aus der obigen Gleichung für die Kapazität C der Flächeneinheit erhaltenen Werte bei den Schwingungszahlen N gibt die folgende Tabelle.

N	C in Mikrof.	p in 10^9 cm
2082	9,19	3,18
2428	9,14	2,35
2938	9,06	1,62
3666	8,97	1,05
4742	8,99	0,626



Platinelektroden in 30 proz. H_2SO_4 .

Fig. 9.

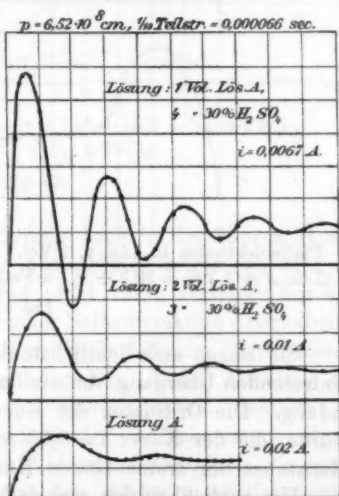
Die Kapazität zeigt in der schwachen Zunahme mit wachsender Schwingungsdauer bei den niederen Schwingungszahlen noch einen äußerst geringen Einfluß der Diffusion, bei den höheren Schwingungszahlen scheint sie völlig konstant zu sein.

Um den Widerstand noch mehr zu verringern, wurden die Elektroden noch in 30proz. H_2SO_4 , also solche von maximaler Leitfähigkeit gebracht, und die Entladungskurven aufgenommen. Die Fig. 9 zeigt eine so erhaltene Kurve bei einer Selbstinduktion von $3,18 \cdot 10^8$ cm.

Die maximale Zahl der so erhaltenen Polwechsel beträgt 14; bei gewöhnlicher Kondensatorentladung erreicht man bekanntlich leicht etwa 50.

Durch Beimischen zunehmender Mengen der Reduktionslösung war, wie erwähnt, die Möglichkeit gegeben, kontinuierlich den Einfluß der Diffusion zu verstärken und so einen Übergang von oszillatorischer in aperiodische Entladung zu erhalten. Die drei Kurven der Fig. 10, die in drei Lösungen aufgenommen sind, welche durch Mischen von Reduktionslösung und 30proz. H_2SO_4 in den Verhältnissen 1:4, 2:3 und 1:0 aufgenommen sind, zeigen deutlich die zur Aperiodizität führende stark dämpfende Wirkung der Diffusion.

In einer Mischung von zwei Volumen Reduktionslösung und drei Volumen 30proz. H_2SO_4 ließ sich nun sehr gut die oben unter II. D behandelte Abhängigkeit der Periodizität von der Stärke der Polarisation nachweisen. Die vier Kurven der Fig. 11, welche bei Stärken des

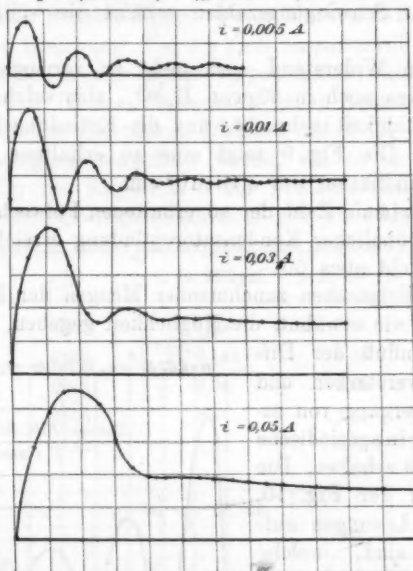


Platinelektroden. Lösung A: 1 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_2 , 9 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_2 .

Fig. 10.

induzierenden Stromes zwischen 0,005—0,05 Amp. aufgenommen sind, geben das Resultat.

$$p = 2,85 \cdot 10^8 \text{ cm}, \quad \frac{1}{10} \text{ Teilstr.} = 0,00068 \text{ sec.}$$



Platinelektroden in Lös. v. 2 Vol. Lös. A + 3 Vol. 30proz. H_2SO_4
(Lös. A = 1 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_2 , 9 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_2).

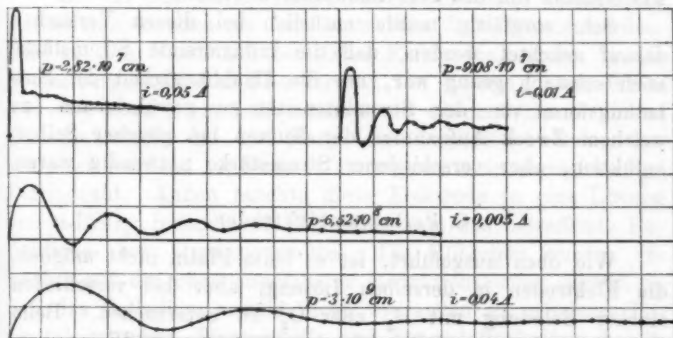
Fig. 11.

Sie zeigen aufs deutlichste den mit steigender Stromstärke eintretenden Übergang von oszillatorischer in aperiodische Entladung. Die Ordinaten der Kurve $i = 0,03$ Amp. sind auf die Hälfte, die der Kurve $i = 0,05$ Amp. auf den vierten Teil des Maßstabes der ersten beiden Kurven reduziert.

Um schließlich den mehrfach erwähnten, oben unter II. C behandelten Fall, daß die Diffusionsdämpfung groß ist im Vergleich zur Widerstandsdämpfung und daher mit zunehmender Selbstinduktion der Übergang von oszillatorischer in aperiodische Entladung eintritt, zu realisieren, war ein Mischungsverhältnis der 30proz. H_2SO_4 mit der Reduktionslösung zu suchen, bei dem bei mäßig großen Selbstinduktionen nur noch

eine schwach oszillatorische Entladungsform vorhanden war. Nach ziemlich mühevolem Suchen fand ich hierzu eine Mischung von 2 Volumen Reduktionslösung und 3 Volumen 30proz. H_2SO_4 einigermaßen geeignet. Die vier Kurven der Fig. 12 geben das Resultat.

Lösung: 2 Vol. Lsg. A, 3 Vol. 30proz. H_2SO_4 . $\frac{1}{30}$ Teilst. = 0,000066 sec.



Platinelektroden (Lösung A = 1 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_3 ,
9 Vol. n-HCl + $\frac{1}{10}$ n- FeCl_3).

Fig. 12.

Da die Widerstandsdämpfung auch in der 30proz. H_2SO_4 nicht unbeträchtlich ist, wie oben Fig. 9 zeigte, so wird sie neben der Diffusionsdämpfung nicht völlig verschwinden und deren Bestreben, mit zunehmender Selbstinduktion Aperiodizität herbeizuführen, entgegenwirken und teilweise paralysieren. Trotzdem lassen die Kurven der Fig. 12 die Abnahme der Periodizität mit zunehmender Selbstinduktion deutlich erkennen. Die erste bei $p = 2,82 \cdot 10^7$ aufgenommene Kurve zeigt Aperiodizität wegen der Widerstandsdämpfung, die zweite bei $p = 9,08 \cdot 10^7$ erhaltene hat den stärksten oszillatorischen Charakter. Sie läßt die sechste Stromschwankung noch erkennen, bei $p = 6,52 \cdot 10^8$ cm erscheint die oszillatorische Form der Entladung schon abgeschwächt, bei $p = 3 \cdot 10^9$ cm sind nur noch drei Stromschwankungen erkennbar. Die etwas größeren Widerstände der größeren Selbstinduktionen, welche ja auch etwas stärker dämpfen würden, kommen gegenüber diesen sehr

großen Selbstinduktionen bei dem schnellen Abfall der Stromstärke nicht in Betracht. Eine noch erheblich größere Selbstinduktion als die zuletzt angewandte würde schließlich zu völliger Aperiodizität führen, doch stand mir eine größere mit hinreichend kleinem Widerstand nicht zur Verfügung. Jedenfalls aber ist die von der Theorie verlangte Abhängigkeit der Periodizität von der Selbstinduktion bewiesen.

Sehr sorgfältig mußte natürlich bei diesen Versuchen darauf geachtet werden, daß die induzierende Stromstärke noch schwach genug war, um die Unabhängigkeit der Entladungsform von der Stromintensität zu gewährleisten, zu welchem Zweck Aufnahmen der Kurven bei gleicher Selbstinduktion, aber verschiedener Stromstärke notwendig waren.

C. Palladiumelektroden.

Wie oben ausgeführt, ist es beim Platin nicht möglich, die Elektroden in derselben Lösung, aber bei verschieden starker Beladung mit H_2 oder O_2 zu untersuchen. Beim Palladium dagegen läßt sich das in folgender Weise ausführen.

Ich habe gelegentlich darauf hingewiesen¹⁾, daß ein auf der einen Seite mit einem Reduktions- oder Oxydationsmittel in Berührung befindliches Palladiumblech, auf der anderen Seite eine Wasserstoff- bez. Sauerstoffbeladung annehmen muß, falls die von Nernst²⁾ aufgestellte Theorie richtig ist, nach der Reduktions- bez. Oxydationsmittel dem Platin oder Palladium dadurch eine bestimmte Potentialdifferenz gegenüber der Lösung erteilen, daß sie dasselbe je nach der Stärke ihrer Reduktions- oder Oxydationskraft mit Wasserstoff oder Sauerstoff beladen. Die Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung mußte dann durch ein hinreichend dünnes Blech bis auf dessen andere Seite hindurchdiffundieren und dort nachweisbar sein. Nernst und A. Lessing (l. c.) konnten diese Vermutung und damit die Richtigkeit der Nernstschen Theorie bestätigen, indem sie die Änderung der Potentialdifferenz maßen, die ein Pal-

1) Vgl. W. Nernst u. A. Lessing, Göttinger Nachr., math.-phys. Klasse, Heft 2. 1902.

2) W. Nernst, Theor. Chemie 4. Aufl. p. 710. 1903.

ladiumtiegel in einer Säurelösung gegenüber einer Normalelektrode zeigte, wenn in sein Inneres ein starkes Reduktions- oder Oxydationsmittel gebracht wurde. Beim Platin versagte die Methode, offenbar weil der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs und noch mehr natürlich der des Sauerstoffs im Platin bei Zimmertemperatur viel zu gering ist.

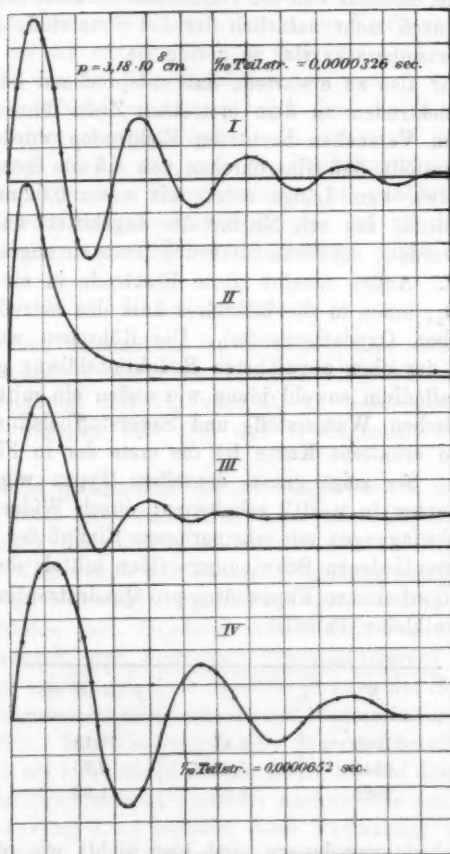
Es war also zu erwarten, daß entsprechend konstruierte Palladiumelektroden zu dem erstrebten Ziele führen würden. Die zu den Versuchen benutzten Elektroden wurden in der Weise hergestellt, daß Glasröhrchen von 4,5 mm innerer Weite und von etwa 4 cm Länge unten mit einem 0,02 mm dicken Palladiumblech, das mit Marineleim angekittet wurde, verschlossen wurden; zur Stromzuführung diente ein angeschweißter Platindraht. Außen tauchte diese Elektrode in eine Lösung von $n\text{-HSO}_3$; innen in die Röhrchen kam das betreffende Reduktions- bez. Oxydationsmittel. Die Röhrchen wurden zunächst mit der oben angeführten Reduktionslösung gefüllt, so daß das Palladium sowohl innen wie außen ein mittleres Potential zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffbeladung besaß.

Die so erhaltene Kurve ist die erste der in Fig. 13 gezeichneten. Sie zeigt genau denselben Typus wie die mit Platinelektroden in $n\text{-HCl}$ erhaltenen: durch Widerstand gedämpfte Schwingungen mit sehr geringem Einfluß der Diffusion. Die bei verschiedenen Schwingungszahlen mittels der Formel $T = 2\pi\sqrt{pC}$ erhaltenen Kapazitäten pro Quadratzentimeter gibt die folgende kleine Tabelle:

N	C	p in 10^8 cm
1960	8,47	3,18
2345	7,94	2,35
2325	8,02	1,62

Die Schwingungsdauern sind hier nicht, wie oben beim Platin, durch genaue Bestimmung des fünften Umkehrpunktes erhalten, sondern einfach durch Ablesen aus den Kurven, besitzen daher nicht ganz die Genauigkeit jener Werte. Ein geringer Einfluß der Diffusion ist erkennbar. Der Wert von ca. 8 Mikrof. pro qcm ist sehr nahe dem für Platin gefundenen

(9 Mikrof.) gleich, besonders wenn man bedenkt, daß hier die Oberflächengröße nicht genau zu messen war. Da die absorbierenden Eigenschaften des Platins und Palladiums außer-



Palladiumelektroden in $\text{n-H}_2\text{SO}_4$, auf der anderen Seite beladen durch eine Lösung von 1 Vol. $\text{n-HCl} + \frac{1}{10} \text{n-FeCl}_2$ u. 9 Vol. $\text{n-HCl} + \frac{1}{10} \text{n-FeCl}_2$ in Kurve I und III, durch $\text{n-HCl} + \text{CrCl}_2$ in Kurve II, durch $\text{n-H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ in Kurve IV.

Fig. 13.

ordentlich verschieden sind, und man dasselbe wohl auch für die von Warburg angenommene Oberflächenverdichtung des H_2 oder O_2 auf dem Metall voraussetzen darf, so scheint dies Resultat sehr zugunsten der Theorie der Doppelschichtenkapazität zu sprechen, nach der eine Gleichheit der Kapazität beim Platin und Palladium wahrscheinlich ist.

Die zweite Kurve wurde erhalten, während die Röhren innen mit $n\text{-HCl}$ - und frischer CrCl_3 -Lösung gefüllt waren; außerdem waren einige Körnchen metallischen Chroms hinzugefügt. Das Palladium wurde somit auf der Innenseite stark mit Wasserstoff beladen, der durch Diffusion auch die andere Seite des Palladiums in der $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ belud. Es mußte recht lange gewartet werden, ehe die anfangs vorhandenen kleinen Potentialdifferenzen der Elektroden gegeneinander durch Kurzschluß beseitigt waren, der letzte nicht ganz verschwundene Rest wurde in Rechnung gezogen. Die Palladiumelektroden zeigten außen, d. h. in der $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ eine mittlere Potentialdifferenz von 0,41 Volt gegen die H_2 -Elektrode in normaler Säurelösung. Wie die Figur zeigt, ist die Entladung hier, wie zu erwarten war, eine völlig aperiodische; die Elektroden sind durch die relativ starke H_2 -Beladung sehr unpolarisierbar geworden.¹⁾

Alsdann wurden die Röhren wieder mit der genannten Reduktionslösung wie zu Anfang gefüllt. Nach längerem Stehenlassen wurde die dritte Kurve erhalten. Sie zeigt deutlich oszillatorischen Charakter, aber der Anfangszustand ist offenbar infolge noch zum Teil restierender H_2 -Beladung nicht ganz wieder eingetreten. Die außen in der $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegen eine H_2 -Elektrode in gleicher Lösung gemessene Potentialdifferenz betrug etwa 0,68 Volt.

Schließlich erhielten die Röhren eine Füllung von $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit Zusatz von KMnO_4 , so daß dem Palladium innen eine

1) Derartige durch Wasserstoffbeladung auf der anderen Seite sehr unpolarisierbar gemachte Palladiumelektroden dürften sehr brauchbar sein zur Widerstandsbestimmung von Elektrolyten in Fällen, in denen platinisierte Platinelektroden unanwendbar sind. Solche Pd-Elektroden sind jedenfalls bequemer zu handhaben als in der zu untersuchenden Lösung selbst durch Gleichstrom polarisierte blanke Platinelektroden, wie sie E. R. Wollcot (Ann. d. Phys. 12. p. 653. 1908) beschreibt.

starke Sauerstoffbeladung erteilt wurde. Die außen gemessene mittlere Potentialdifferenz der Elektroden gegen die H_2 -Elektrode betrug etwa 0,87 Volt. Bei diesem Versuch wurden nur zehn statt der früheren 20 Röhrchen oder Elektroden benutzt. Wie die vierte Kurve zeigt, ist die Entladung jetzt wieder völlig periodisch, der Einfluß der früheren H_2 -Beladung also gänzlich wieder beseitigt. Doch ist offenbar die Sauerstoffbeladung noch nicht stark genug, um wieder die Aperiodizität zu begünstigen. Das liegt vor allem daran, daß Palladium ebenso wie Platin Sauerstoff viel weniger stark absorbiert als Wasserstoff; bekanntlich steigt auch die Polarisationskapazität des Platins durch anodische Polarisation, d. h. durch Sauerstoffbeladung nur sehr wenig an, während sie durch kathodische, d. h. Wasserstoffbeladung auf das 50—100fache vergrößert wird.

Eine stärkere Sauerstoffbeladung der Außenfläche des Palladiums in der $n-H_2SO_4$ hätte sich wohl noch erzielen lassen durch elektrolytische Beladung der inneren Palladiumoberfläche statt der durch ein Oxydationsmittel. Allein bei der relativ großen Anzahl von Elektroden hätte dies eine erhebliche experimentelle Komplikation mit sich geführt, ohne doch wesentlich Neues zu ergeben.

Mit diesen Versuchen dürfte gleichzeitig ein sehr exakter Beweis dafür erbracht sein, daß die Polarisierbarkeit von Palladiumelektroden in derselben Lösung nur von ihrem Beladungszustande abhängt.

V. Schluß.

In der Aufnahme der Entladungskurven polarisierter Zellen mit Hilfe des Helmholtzschen Pendelunterbrechers dürfte somit eine sehr geeignete Methode gegeben sein zur eingehenden Untersuchung der Polarisationserscheinungen. Die bisherigen Messungen der Polarisationskapazität mittels Wechselstromes erstrecken sich nur auf Frequenzen bis höchstens 500 Schwingungen pro Sekunde; die oben erreichten Oszillationen gehen bis etwa 50000 pro Sekunde. Die neueren Wechselstromsirenen von M. Wien und besonders die von F. Dolezalek konstruierte geben nun freilich einen sehr angenähert sinusförmigen Wechselstrom bis zu etwa 10000 Polwechseln pro

Sekunde; allein hinreichend empfindliche Meßinstrumente gibt es nur für erheblich geringere Frequenzen. Die Eigenschwingungen unserer Zellen liefern natürlich streng sinusförmige Schwingungen, dabei lassen die Kurven den Einfluß der Diffusion leicht und sicher erkennen. Da dieser mit zunehmender Frequenz immer mehr verschwindet, so ist die Aufnahme dieser Eigenschwingungen bei den sonst nicht erreichbar hohen Schwingungszahlen sehr geeignet zur speziellen Untersuchung der Doppelschichtenkapazität. Die in neuerer Zeit von E. Rothé¹⁾ aufgenommenen Entladungskurven polarisierter Zellen mittels des Oszillographen geben nur eine Genauigkeit der Zeitmessung bis auf etwa $\frac{1}{1000}$ Sekunde; bei ihnen überwiegt außerdem wegen der hier anzuwendenden starken Polarisierungen der Einfluß der Diffusion so sehr alle anderen Erscheinungen, daß eine genauere Analyse der Polarisationserscheinungen auf diesem Wege ausgeschlossen erscheint.

Eine Anwendung der Theorie des Verhaltens polarisierter Zellen gegenüber Wechselstrom auf die Physiologie der Nervenreizung hat Nernst²⁾ gegeben, indem er die Zellen des Organismus in der Weise als polarisierbar ansieht, daß an den für das Salz undurchlässigen Membranen derselben Konzentrationsänderungen eintreten, und in Anlehnung an die Warburgsche Theorie der Diffusionskapazität das Gesetz abgeleitet und durch Experimente bestätigt, daß der Grenzwert der Intensität eines Wechselstromes, der eben noch als Reiz empfunden wird, der Wurzel aus der Schwingungszahl proportional ansteigt; dabei ist vorausgesetzt, daß eine Empfindung erst bei einer bestimmten Stärke der Konzentrationsänderung eintritt. Da nun an der Membran wohl zweifellos elektrische Doppelschichten wegen des dort vorhandenen Sprunges der Potentialdifferenz existieren müssen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß bei hinreichend hoher Frequenz des Wechselstromes diese Doppelschichtenkapazität gegenüber der Diffusionskapazität auch hier

1) E. Rothé, Journ. de Phys. (4) 3. p. 661. 1904.

2) W. Nernst, Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, math.-phys. Kl., Heft 1. 1899; W. Nernst u. I. O. W. Barratt, Zeitschr. f. Elektrochem. 10. p. 664. 1904.

mehr und mehr ins Gewicht fällt; dann würde also bei sehr hoher Frequenz die Reizschwelle unabhängig von der Frequenz des Wechselstromes werden. Bei geringeren Schwingungszahlen bis etwa 2000 überwiegt jedoch völlig die Diffusion, die sonst immerhin interessante Möglichkeit, daß Eigenschwingungen der Zellen des Organismus eintreten könnten, ist danach durchaus unwahrscheinlich, zumal hier nur sehr geringe Selbstinduktionen in Betracht kommen können.

Dagegen läßt sich erwarten, daß in einem Kabel, das aus sehr vielen solchen hintereinander geschalteten Zellen besteht, also pro Längeneinheit eine ungeheure Kapazität besitzt, eine elektrische Welle sich nur noch mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit fortpflanzen wird, wenn auch die Selbstinduktion des Kabels pro Längeneinheit nur gering ist; denn bekanntlich ist bei zu vernachlässigendem Widerstande die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in einer Leitung umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Produkt der Kapazität in die Selbstinduktion pro Längeneinheit des Leiters. Über die hier nicht ganz fernliegende Vermutung, daß vielleicht die Fortpflanzung des Empfindungsreizes in der Nervenbahn, deren Geschwindigkeit bekanntlich nur etwa 20—40 m pro Sekunde beträgt, mit der Fortleitung einer elektrischen Welle in einem Leiter mit sehr hohen Werten der Polarisationskapazität pro Längeneinheit in Beziehung steht, läßt sich natürlich nur bei genauerer Untersuchung der physiologischen Verhältnisse Sicheres aussagen.¹⁾

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie der oszillatorischen Ladung und Entladung polarisierbarer Zellen entwickelt. Sie ergab, daß, falls die Polarisation überwiegend in Konzentrationsänderungen an der Elektrode und der damit verbundenen Diffusion besteht, wie es bei mittleren Konzentrationen der Zellenlösung zutrifft,

1) Hr. L. Hermann (Ann. d. Phys. 12. p. 932. 1903; 17. p. 501. 1905; L. Hermann u. M. Gildemeister, Ann. d. Phys. 14. p. 1031. 1904) hat im Verfolg seiner Theorie der Nervenleitung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen längs Leitern mit hohen Werten der Kapazität und Selbstinduktion gemessen; doch handelt es sich hierbei nicht um Polarisationskapazitäten in dem oben entwickelten Sinne.

wo der Einfluß der Doppelschichtenkapazität also verschwindend klein ist, der Lade- oder Entladestrom ein aperiodischer ist; ihm ist superponiert ein oszillatorischer, der jedoch so schnell im Vergleich mit jenem abklingt, daß er sich der Beobachtung entzieht. Praktisch ist daher in diesem Falle die Entladung stets aperiodisch. Ist bei geringer Ionenkonzentration der Einfluß der Doppelschichten-, bez. im Warburgschen Sinne der Oberflächendichtigkeitskapazität groß im Vergleich zu dem der Diffusion, so ist die Entladung vollkommen der eines gewöhnlichen Kondensators entsprechend: Ihre Schwingungsdauer ist $T = 2\pi\sqrt{pC}$; mit zunehmender Widerstandsdämpfung geht die oszillatorische in die aperiodische Entladung über. Bei Konzentrationen der Zellenlösung, für die sowohl der Einfluß der Diffusionskapazität wie auch der Doppelschichtenkapazität in Betracht kommt, ist bei Überwiegen des Einflusses der ersteren die Entladung eine aperiodische, der sich eine sehr schnell abklingende, praktisch nicht in Betracht kommende oszillatorische überlagert. Falls umgekehrt der Einfluß der Doppelschichtenkapazität vorherrscht, existieren zwei Schwingungen, doch konvergiert die eine im Vergleich mit der anderen so schnell gegen Null, daß sie praktisch nicht zu berücksichtigen ist. Dieser also praktisch vorhandene Übergang von aperiodischer in oszillatorische Entladung hängt von der eingeschalteten Selbstinduktion in der Weise ab, daß die Entladung am stärksten oszillatorisch ist bei kleiner Selbstinduktion, und daß sie mit wachsender Selbstinduktion in die aperiodische übergeht. Es liegt dies daran, daß mit zunehmender Größe der Selbstinduktion die Schwingungsdauer und mit dieser der Einfluß der Dämpfung durch Diffusion wächst. Die Widerstandsdämpfung verhält sich also in dieser Hinsicht genau umgekehrt wie die Diffusionsdämpfung. Bei der Entladung lagert sich über die Spannungsabnahme durch den Strom stets noch eine durch den Ausgleich des Anfangs vorhandenen Konzentrationsgefälles bedingte, die natürlich aperiodisch ist. In den Fällen, in denen die Polarisation durch die endliche Geschwindigkeit von Ionenreaktionen bestimmt ist, läßt sich ebenso, wie im Fall der Diffusion, stets nur eine aperiodische Entladung erwarten. Mit zunehmender Stärke der Polarisation muß schließlich die Entladung einer Zelle immer aperiodischer

werden, da mit zunehmender Polarisierung der Einfluß der Diffusion mehr und mehr ins Gewicht fällt.

Diese theoretischen Konsequenzen ließen sich durch Aufnahme von Entladungskurven polarisierter Zellen mit Hilfe des Helmholtzschen Pendelunterbrechers bestätigen. Quecksilberelektroden in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, gesättigt mit Hg_2SO_4 , zeigten auch bei der Einschaltung größter Selbstinduktion stets eine aperiodische Entladungskurve, da hier eine starke Diffusion vorherrscht; in Lösungen von $n\text{-Na}_2\text{S}$, gesättigt mit HgS , dagegen geht mit zunehmender Selbstinduktion die aperiodische in die oszillatorische Entladung über; der Einfluß der Diffusion ist hier gering. Aus der Formel für die Schwingungsdauer berechnet sich die Kapazität von Hg-Elektroden in dieser Lösung zu etwa 10 Mikrof. bei 253 Schwingungen pro Sekunde. Platinelektroden in $n\text{-HCl}$ und 30 proz. H_2SO_4 ergaben Entladungskurven, die von der eines gewöhnlichen Kondensators kaum zu unterscheiden sind, nur die Dämpfung durch den Widerstand ist hier größer. Es ließen sich Schwingungen bis zu etwa 50 000 Polwechseln pro Sekunde untersuchen, womit man schon nahe an der Grenze der Leistungsfähigkeit des Pendelunterbrechers angelangt ist. Die Maximalzahl der beobachteten Polwechsel bis zum Erlöschen der Schwingungen betrug 14. Die Prüfung der Gleichung $T = 2\pi\sqrt{pC}$ ergab zwischen etwa 2000—5000 Schwingungen pro Sekunde eine Kapazität des Platins von 9 Mikrof. pro Quadratcentimeter; nahezu derselbe Wert (8 Mikrof.) ergab sich für Palladiumelektroden, eine Übereinstimmung, die wohl zugunsten der Theorie der elektrischen Doppelschichten zu deuten sein dürfte. Durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels zu 30 proz. H_2SO_4 ließ sich ein beliebig dosierbarer Einfluß der Diffusion erreichen; mit Zunahme derselben trat Aperiodizität ein. An einer dieser Lösungen ließ sich der Übergang von oszillatorischer in aperiodische Entladung mit zunehmender Stärke der Polarisierung gut demonstrieren. Platinelektroden in einer solchen geeignet gewählten Lösung, in der die Diffusionsdämpfung groß im Vergleich zur Widerstandsämpfung war, zeigten bei sehr kleiner Selbstinduktion zunächst Aperiodizität infolge der Widerstandsämpfung, bei mittelgroßen Selbstinduktionen einen deutlich oszillatorischen, wenn auch durch Diffusion stark be-

einflußten Charakter der Entladung, und bei weiterer starker Zunahme der Selbstinduktion eine deutliche Abnahme der Periodizität. Palladiumelektroden, deren eine Seite nur in die zu untersuchende Lösung tauchte, gaben eine aperiodische Entladungskurve, wenn die andere Seite des Palladiumbleches durch ein starkes Reduktionsmittel stark mit Wasserstoff beladen wurde, dagegen eine oszillatorische, wenn dieser Seite durch ein Reduktions- bez. Oxydationsmittel ein mittleres elektrolytisches Potential zwischen dem der Wasserstoff- und der Sauerstoffelektrode erteilt wurde.

Göttingen, Institut für physik. Chemie.

(Eingegangen 7. September 1906.)

**4. Zur kinetischen Theorie der Brownschen
Molekularbewegung und der Suspensionen;
von M. von Smoluchowski.**

[Bearbeitet nach einer am 9. Juli 1906 der Krakauer Akademie vorgelegten und demnächst in dem *Bullet. Int. Crac.* erscheinenden Abhandlung.]

§ 1. Die viel umstrittene Frage nach dem Wesen der von dem Botaniker Robert Brown 1827 entdeckten Bewegungserscheinungen, welche an mikroskopisch kleinen, in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen auftreten, ist neuerdings durch zwei theoretische Arbeiten von Einstein¹⁾ wieder in Anregung gebracht worden. Die Ergebnisse derselben stimmen nun vollkommen mit einigen Resultaten überein, welche ich vor mehreren Jahren in Verfolgung eines ganz verschiedenen Gedankenganges erhalten hatte, und welche ich seither als gewichtiges Argument für die kinetische Natur dieses Phänomens ansehe. Obwohl es mir bisher nicht möglich war, eine experimentelle Prüfung der Konsequenzen dieser Anschauungsweise vorzunehmen, was ich ursprünglich zu tun beabsichtigte, habe ich mich doch entschlossen, jene Überlegungen nunmehr zu veröffentlichen, da ich damit zur Klärung der Ansichten über diesen interessanten Gegenstand beizutragen hoffe, insbesondere da mir meine Methode direkter, einfacher und darum vielleicht auch überzeugender zu sein scheint als jene Einsteins.

Dem Mangel einer direkten experimentellen Verifikation suche ich teilweise wenigstens durch eine zusammenfassende Übersicht der bisher bekannten Versuchsergebnisse abzuhefen, welche im Verein mit einer kritischen Analyse der verschiedenen Erklärungsversuche deutliche Hinweise darauf zu geben scheint, daß das Brownsche Phänomen in der Tat mit den theoretisch voranzusehenden Molekularbewegungen identisch ist. Den Schluß bilden einige Bemerkungen über die Suspensionen

1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 17. p. 549. 1905; 19. p. 371. 1906.

(Pseudolösungen), welche mit diesem Gegenstand im Zusammenhange stehen.

I.

§ 2. Die bisherigen experimentellen Arbeiten¹⁾ über die Brownschen Bewegungen geben vor allem Anlaß zu Folgerungen negativer Natur, d. i. indem verschiedene Erklärungsarten ausgeschlossen werden, welche von vornherein als möglich erscheinen.

Die nachstehenden Tatsachen kann man wohl als erwiesen betrachten:

Die Allgemeinheit des Brownschen Phänomens. — Eine außerordentliche Menge der verschiedenartigsten Substanzen wurde im pulverisierten Zustande, in Flüssigkeiten suspendiert, untersucht (insbesondere durch Brown, Wiener, Cantoni, Gouy) und bei allen wurden jene Bewegungen konstatiert, wenn die Teilchen genügend klein waren. Ganz dasselbe gilt auch von mikroskopisch kleinen Tröpfchen und Gasbläschen (z. B. in den mit Flüssigkeit erfüllten Hohlräumen gewisser Mineralien). Gouy sagt: „Le point le plus important est la généralité du phénomène; des milliers de particules ont été examinées, et dans aucun cas on n'a vu une particule en suspension qui n'offrit pas le mouvement habituel . . .“

Die Bewegungsgeschwindigkeit ist desto größer, je kleiner der Durchmesser s der Teilchen ist. Für $s > 0,004$ mm ist

1) Die hierbei benutzten Quellen sind in der folgenden Literaturzusammenstellung enthalten: R. Brown, Pogg. Ann. 14. p. 294. 1828; Cantoni, Nuovo Cimento 27. p. 156. 1867; Rendic. J. Lomb. 1. p. 56. 1868; 22. p. 152. 1889; Dancser, Proc. Manch. Soc. 9. p. 82. 1869; Felix Exner, Ann. d. Phys. 2. p. 843. 1900; Sigmund Exner, Wiener Sitzungsber. 56. p. 116. 1867; G. Gouy, Journ. d. Phys. 7. p. 561. 1888; Compt. rend. 109. p. 102. 1889; Jevons, Proc. Manch. Soc. 9. p. 78. 1869; F. Kolaček, Beibl. 13. p. 877. 1889; K. Maltézos, Compt. rend. 121. p. 303. 1895; Ann. de chim. et phys. 1. p. 559. 1894; Meade Bache, Proc. Amer. Phil. Soc. 33. 1894; Chem. News 71. p. 47. 1895; G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. 138. p. 323. 1869; Muncke, Pogg. Ann. 17. p. 159. 1829; A. E. Nägeli, Münch. Sitzungsber. 1879. p. 389; G. Quincke, Naturf.-Vers. Düsseldorf 1898. p. 28; Beibl. 23. p. 934. 1898; E. Raehlmann, Phys. Zeitschr. 4. p. 884. 1903; Regnaud, Journ. d. pharm. (3) 34. p. 141. 1857; Fr. Schultze, Pogg. Ann. 129. p. 366. 1866; W. V. Spring, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 19. p. 204. 1900; O. Wiener, Pogg. Ann. 118. p. 79. 1863.

die Bewegung kaum wahrnehmbar, während sie an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit außerordentlich lebhaft ist. Abgesehen von einigen rohen Angaben Wieners scheinen absolute Messungen nur von Felix Exner ausgeführt worden zu sein, welcher für Wasser von der Temp. 23° fand:

$$\begin{array}{lll} s = 0,00013 & 0,00009 & 0,00004 \text{ cm,} \\ v = 0,00027 & 0,00033 & 0,00038 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}. \end{array}$$

Bezüglich des Einflusses der Substanz finden wir dagegen bei verschiedenen Beobachtern widersprechende Angaben. Gouy und ähnlich auch Jevons sagen, daß Teilchen von bestimmter Größe wenig verschiedene Geschwindigkeiten aufweisen, gleichgültig aus welcher Substanz sie bestehen, und ob sie fest, flüssig oder gasförmig sind, während z. B. Cantoni behauptet, daß auch die chemische Natur der Substanz von Einfluß ist (Ag soll sich rascher bewegen als Fe, Pt rascher als Pb und dergl.). Hierbei mag vielleicht der Umstand mitspielen, daß sich verschiedene Substanzen nicht gleich gut pulverisieren lassen. Jedenfalls scheint der Einfluß der Substanz der Teilchen wenig augenfällig zu sein.

Unbestritten existiert jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des flüssigen Mediums, und zwar von dessen Zähigkeit: die Bewegungen sind am lebhaftesten in Wasser und Flüssigkeiten von großer Fluidität, geringer in zähen Flüssigkeiten und ganz verschwindend in sirupartigen wie Öl, Glyzerin, Schwefelsäure. Sie werden jedoch deutlich sichtbar, wenn das Glyzerin bis auf 50° erwärmt wird (S. Exner), wobei dessen Zähigkeit sehr abnimmt. Cantoni behauptet, daß Alkohol, Benzin und Äther weniger aktiv sind als Wasser, während nach Muncke gerade Alkohol am wirksamsten sein soll.

§ 3. Im Zusammenhang mit der Allgemeinheit dieser Erscheinung ist deren *zeitliche Unveränderlichkeit*. Fast alle Beobachter betonen diesen Umstand; solange die Teilchen in der Flüssigkeit schweben, dauert die Bewegung unverändert fort, nur bei denen hört sie auf, welche sich am Boden oder an den Wänden des Gefäßes festgesetzt haben. Aus letzterem Grunde kann man leichter längere Zeit die Bewegung solcher Teilchen verfolgen, welche ungefähr gleiche Dichte haben wie die umgebende Flüssigkeit (Mastix, Gummigutt), als schwerer

Substanzen, welche sich rasch absetzen, und auf demselben Grunde beruht (Maltézos, Gouy, Spring) die scheinbare Störung der Bewegung durch Zusatz von Salzlösung (Jevons), welche bekanntlich die Sedimentation der Teilchen bewirkt.

Cantoni beobachtete ein zwischen Deckgläschen in Paraffin eingebettetes Präparat während eines ganzen Jahres, ohne ein Nachlassen der Bewegung konstatieren zu können.¹⁾

§ 4. Sehr charakteristisch ist die *Unabhängigkeit* dieser Phänomene von *äußeren Umständen*. Die verschiedenartigsten Agentien erwiesen sich als vollständig einflußlos. Man mag die Flüssigkeit mit einem Deckgläschen bedecken, um die Verdampfung zu verhindern (Wiener, Cantoni, Gouy, Exner u. a.), oder sie in einem Bade von gleichmäßiger Temperatur (Gouy) oder an einem erschütterungsfreien Orte (Exner, Gouy) aufstellen, man kann sie wochenlang im Dunkeln aufbewahren (Meade Bache), stundenlang kochen (Maltézos), man kann die Wärmestrahlen aus dem einfallenden Lichte ausschalten, dessen Farbe ändern oder dessen Intensität im Verhältnis von 1000:1 vermindern (Gouy) — alles dies ist ohne Einfluß.

Nur insofern bringt intensive Beleuchtung eine Veränderung hervor, als sie mit der Zeit die *Temperatur* der Flüssigkeit erhöht, womit eine *Erhöhung der Beweglichkeit* verbunden ist (Exner), insbesondere bei sehr zähen Flüssigkeiten, bei denen die Zähigkeit mit der Erwärmung stark abnimmt. F. Exner hat in einem Falle (für Wasser) eine Vermehrung von $v = 0,00032$ cm/sec bei 20° auf $0,00051$ bei 71° konstatiert.

§ 5. Hinsichtlich der Erklärung der Brownschen Bewegung folgt vor allem aus § 4 die Unhaltbarkeit jener Theorien, welche eine *äußere* Energiequelle annehmen, so insbesondere auch jener Vermutung, welche sich zuerst aufdrängt: daß man es hier mit Konvektionsströmen zu tun habe, welche durch Temperaturungleichheiten verursacht werden. Die Unzulässigkeit dieser letzteren Erklärung folgt auch außerdem aus einfachen Erwägungen anderer Art. So müßten die Bewegungen in Wasser bei der Temperatur 4° ganz aufhören, während sie

1) Zusatz von Gelatine hindert die Bewegungen, was auf deren Zähigkeit (Wabenstruktur, Bütschli) beruhen dürfte. Ähnlich (Einfluß von Schaumwänden etc.) dürften sich einige analoge Beobachtungen Quinckes erklären.

in Wirklichkeit bis zum Eispunkt in wenig verminderter Stärke andauern (Meade Bache). Die Verminderung der Dicke der Flüssigkeitsschichte bis auf einen geringen Bruchteil eines Millimeters durch Auflegen eines Deckglases müßte die Beweglichkeit ungemein vermindern, wovon sich keine Spur zeigt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß in diesem Falle ein Temperaturgefälle von der Größenordnung 100000° auf 1 cm erforderlich wäre, um Konvektionsströme von der beobachteten Geschwindigkeit zu erzeugen. Gewiß treten in Gefäßen von größeren Dimensionen auch solche Ströme auf, aber die durch dieselben hervorgerufenen, einer größeren Anzahl von Teilchen gemeinsamen Bewegungen sind von den unregelmäßigen, zitternden Brownschen Bewegungen ganz verschieden.

Es sei noch bemerkt, daß die maximale, in der Umgebung eines kugelförmigen, vollkommen schwarzen, der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzten Teilchens auftretenden Temperaturdifferenzen einen Bruchteil des Koeffizienten $ca/k = \frac{1}{300}^{\circ}$ (unter der Annahme: Strahlungsintensität $c = \frac{1}{30}$, Radius $a = 10^{-4}$ cm, Wärmeleitungsfähigkeit $k = 10^{-3}$ (Wasser)) betragen. Dies genügt wohl, im Verein mit dem vorher Gesagten, um die Unmöglichkeit der Regnault'schen Erklärung auf Grund des Entstehens von Konvektionsströmen in der Umgebung eines jeden Teilchens infolge Absorption der Strahlung an seiner Oberfläche darzutun.

Die Unabhängigkeit des Brownschen Phänomens von der Beleuchtungsintensität spricht auch gegen Koláček's und Quincke's Theorien, welche in demselben ein Analogon zu den Radiometerbewegungen, bez. zu den verschiedenen von Quincke untersuchten Erscheinungen periodischer Kapillarbewegungen erblicken. Überhaupt scheint es schwer verständlich, wie eine kontinuierliche Bestrahlung jene von Quincke angenommenen periodischen Ausbreitungen der wärmeren über die kälteren Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche jener Teilchen hervorrufen soll, und wie zwischen dem nur in gewissen Fällen auftretenden außergewöhnlichen Phänomen der periodischen Kapillarbewegungen (Öl in Seifenlösung, Alkohol in Salzlösung und dergl.) und den so allgemeinen, von der Teilchensubstanz unabhängigen Brownschen Bewegungen ein innerer Zusammenhang bestehen soll. Es ist ja sehr wahr-

scheinlich, daß eine genügend starke Bestrahlung Bewegungen hervorrufen kann, doch wären diese etwas von den Brownschen Bewegungen ganz Verschiedenes.

§ 6. Es verbleiben also nur die Theorien, welche *innere* Energiequellen annehmen. Von vornherein müssen wir die Hypothesen von der Existenz von gegenseitigen Abstoßungskräften (Meade Bache) und von elektrischen Kräften ähnlicher Art (Jevons, Raehlmann) zurückweisen, da diese nur eine gewisse Gruppierung der Teilchen, aber nicht eine fortwährende Bewegung derselben bewirken könnten und insbesondere da deren Wesen ein neues Rätsel darstellen würde.

Auch die Ansicht, daß wir es hier mit Erscheinungen kapillarer Energie zu tun haben, ist unhaltbar. Maltézos nimmt an, daß geringe Verunreinigungen die Grundursache sind, welche das kapillare Gleichgewicht stören, während Mensbrugghe auf das Beispiel des auf Wasser tanzenden Stückes Kampfer hinweist. Aber unerklärlich wäre in diesem Falle der Umstand, daß absichtliche Verunreinigungen ohne Einfluß sind, daß auch vollkommen unlösliche Substanzen (Diamant, Graphit) sich bewegen, und vor allem daß die Bewegungen nicht mit der Zeit aufhören, wenn alles sich ausgeglichen hat. Die mikroskopisch kleinen, in Mineralien eingeschlossenen Gasbläschen müssen doch wohl den kapillaren Gleichgewichtszustand erreicht haben und trotzdem bewegen sie sich.

II.

§ 7. Wir gehen also zu den kinetischen Theorien über, welche die *innere* Wärmeenergie als das eigentliche Agens ansehen. Wenn man die Brownsche Bewegung unter dem Mikroskop beobachtet, erhält man unmittelbar den Eindruck, daß so die Bewegungen der Flüssigkeitsmoleküle aussehen müssen. Es ist das keine schwingende Bewegung und auch keine fortschreitende, sondern ein Zittern oder wie Gouy sagt: ein Wimmeln (*fourmillonnement*); die Teilchen beschreiben unregelmäßige Zickzackbewegungen, als ob sie infolge der zufälligen Zusammenstöße mit den Flüssigkeitsmolekülen angetrieben würden, und trotz ihrer fieberhaften Bewegung rücken sie nur langsam von der Stelle.

Dies Phänomen wurde auch tatsächlich von zahlreichen Forschern (Wiener, Cantoni, Renard, Boussinesq, Gouy) von diesem Standpunkt aus erklärt. Dabei sind noch zwei Arten der Interpretation möglich. Wiener und Gouy nehmen an, daß innerhalb eines Bereiches von der Größenordnung $1 \mu^3$ die inneren Bewegungen der Flüssigkeit gleichgerichtet sind und daß diese durch die Teilchen angezeigt werden, wogegen wieder Maltézos einwendete, daß gar kein Grund vorliege, um im Bereiche von $1 \mu^3$ einen Parallelismus der Bewegung anzunehmen, und daß diese Hypothese mit der Unabhängigkeit der Bewegungen in größeren Entfernungen nicht vereinbar ist. Auf diese Ausführungen werden wir im weiteren Verlaufe noch zurückkommen, einstweilen aber werden wir die einfachste Art der kinetischen Interpretation dieser Erscheinung näher untersuchen, der zufolge die Brownsche Bewegung das unmittelbare Resultat der den Teilchen seitens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe ist.

Diese Erklärungsweise hat Nägeli durch den Hinweis auf die Kleinheit der durch einen solchen Zusammenstoß erzeugten Geschwindigkeit zu widerlegen geglaubt. So würde ein Wassermolekül einem Teilchen vom Durchmesser 10^{-4} cm (und der Dichte 1) durch einen Zusammenstoß eine Geschwindigkeit von bloß $3 \cdot 10^{-6}$ cm/sec erteilen, welche weit unter der Größenordnung der Brownschen Bewegung liegt. In Wirklichkeit kombinieren sich die aufeinanderfolgenden Bewegungsantriebe, aber Nägeli meint, daß sich dieselben im Mittel aufheben müssen, da sie in allen Richtungen des Raumes wirken, und daß das Endresultat nicht merklich größer sein könne.

§ 8. Dies ist derselbe Denkfehler, wie wenn ein Hazardspieler glaubte, daß er nie eine größere Summe verlieren könne, als der Einsatz für einen einzelnen Wurf beträgt. Verfolgen wir diese Analogie noch weiter. Unter Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit für Gewinn und Verlust erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb von n Würfen m günstige und $n - m$ ungünstige auftreten (also einer Summe $2m - n$), die Zahl:

$$\frac{n!}{2^n m! n - m!}.$$

Die mittlere, positive oder negative Abweichung vom Werte Null beträgt:

$$(1) \quad v = 2 \sum_{m=\frac{n}{2}}^n \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n} = \frac{n}{2^n} \binom{n}{\frac{n}{2}},$$

was für große n übergeht in:

$$(2) \quad v = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}.$$

Die durch einen geraden Stoß einem Teilchen M von einem Molekül m erteilte Geschwindigkeit $C = mc/M$ wird also wirklich sehr gering sein und die mittlere in die Richtung X fallende Komponente ist noch ein Bruchteil davon; bedenkt man aber, daß die Kugel M in Luft 10^{16} , in Wasser 10^{20} solche Zusammenstöße pro Sekunde erleidet, welche sich in bezug auf die Bewegung in X größtenteils aufheben, aber doch noch gemäß (2) einen positiven oder negativen Überschuß von 10^8 oder 10^{10} aufweisen, so kommt man zum Schlusse, daß jenes Teilchen M in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 10^2 oder 10^4 cm/sec (in der Richtung der $+X$ oder $-X$) erhalten würde.

§ 9. Diese Rechnung zeigt den Fehler in Nägelis Argumentation, aber die Anwendung des numerischen Endresultates ist ebenfalls unrichtig. In unserem Falle nämlich wird: a) der Mittelwert der durch einen Stoß verursachten Geschwindigkeitsänderung nicht konstant sein, sondern von dem Werte von C abhängen, b) die Wahrscheinlichkeit positiver und negativer Änderungen ist nicht gleich, sondern die positiven Zuwächse werden um so unwahrscheinlicher, je größer C ist.

Diese Umstände müssen einer unbegrenzten Vermehrung von C entgegenwirken, und das Endresultat, welches sich auf Grund bekannter Sätze der kinetischen Gastheorie voraussehen läßt, ist: daß die *mittlere kinetische Energie* der Teilchen M und der Moleküle m *sich ausgleichen müssen*. Dies bildet nach den Sätzen von Maxwell und Boltzmann die Bedingung für den stationären Zustand, und dasselbe erhellt auch daraus, daß die Teilchen M als Moleküle einer im Medium aufgelösten, sehr vielatomigen Substanz aufgefaßt werden können, also die einem Gase von gleicher Temperatur entsprechende kinetische

Energie¹⁾ besitzen müssen. Die mittlere Geschwindigkeit C erhalten wir somit aus der bekannten Gasformel

$$(3) \quad C = c \sqrt{\frac{m}{M}},$$

welche für ein Teilchen M der erwähnten Art eine Geschwindigkeit $C = 0,4$ cm/sec ergibt.

Wie ist nun diese Zahl mit den direkten Messungen in Einklang zu bringen, welche $c = 3 \cdot 10^{-4}$ cm ergeben haben? Dieser Widerspruch, welcher auch von F. Exner bemerkt worden ist, scheint auf den ersten Blick einen entscheidenden Einwand gegen die kinetische Theorie zu bilden. Und doch ist die Erklärung sehr einfach.

Jene Geschwindigkeit ist in Anbetracht der erforderlichen Mikroskopvergrößerung so groß, daß sich das Teilchen gar nicht direkt mit dem Auge verfolgen lassen würde. Das, was wir sehen, ist nur die mittlere Lage eines mit jener Geschwindigkeit sich bewegenden, aber 10^{16} bis 10^{20} mal pro Sekunde seine Bewegungsrichtung ändernden Teilchens. Sein Schwerpunkt wird einen ungemein komplizierten, zickzackförmigen Weg beschreiben, dessen geradlinige Teilstrecken von viel kleinerer Größenordnung sind als die Dimensionen des Teilchens selbst, und nur insofern als die geometrische Summe dieser Strecken im Laufe der Zeit eine gewisse merkliche Größe erlangt, bemerken wir eine Verschiebung desselben.

Außerdem muß noch ein zweiter Umstand in Betracht gezogen werden, obwohl er von geringerer Bedeutung ist, daß nämlich die direkt beobachtete Bewegung nur die Projektion einer im Raume vor sich gehenden Bewegung ist, daß also die direkten Messungsergebnisse mit einem Faktor zu multiplizieren sind, welcher sich mittels leichter Rechnung zu $4/\pi$ ergibt.

III.

§ 10. Um die theoretische Analyse weiter führen zu können, müssen wir dem Bewegungsmechanismus eine zur mathematischen Behandlung geeignete, vereinfachte Form geben. Nun wird sich die Bewegungsrichtung des Teilchens M fortwährend ändern, und in dieser Beziehung gibt es keine

1) Vgl. auch G. Jäger, Ann. d. Phys. 11. p. 1071. 1904.

Einschränkung, während der Absolutwert der Geschwindigkeit immer um den oben berechneten Mittelwert (3) schwanken und sich von ihm selten weit entfernen wird. Man kann also die Größe der Geschwindigkeit C als *konstant*, aber deren *Richtung* als *veränderlich* annehmen.

Nun folgt aus den Gesetzen des Stoßes elastischer Kugeln, daß die durch einen beliebigen Stoß erzeugte, zur Bewegungsrichtung von M senkrechte Geschwindigkeitskomponente im Mittel $\frac{3}{4} m c / M$ beträgt, daß also ein jeder Stoß die Bewegungsrichtung durchschnittlich um den (sehr kleinen) Winkel

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{m c}{M C} = \frac{3}{4} \frac{C}{c} \dots$$

ändert.

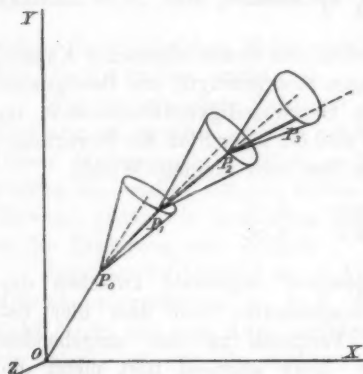
Es besteht hier ein gewisser Gegensatz zwischen der normalen Bewegung eines Gasmoleküls und dem hier betrachteten Falle einer im Vergleich zu den umgebenden Molekülen großen Masse M , denn während dort meist die (allerdings nicht genau richtige) Annahme gemacht wird, daß nach einem Stoße alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich sind, tritt hier eine außergewöhnliche Tendenz zur Erhaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung (persistence of motion)¹⁾ auf.

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das Verhältnis des Radius des Teilchens M zu der mittleren Weglänge der umgebenden Moleküle R/λ klein oder groß ist. Wir wenden uns zuerst zur Untersuchung des Falles eines *kleinen* R/λ , in welchem man die Reaktion der Kugel M auf die Bewegung der umgebenden Moleküle vernachlässigen kann. Dann sind die einzelnen Zusammenstöße voneinander vollkommen unabhängige Ereignisse, also wird die durch einen jeden derselben bewirkte Änderung der Bewegungsrichtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgend einer durch die momentane Bewegungsrichtung gelegten Ebene stattfinden.

§ 11. Mögen die Punkte $P_0, P_1, P_2 \dots$ in der Figur die Orte bezeichnen, in welchen der Mittelpunkt der von O ausgehenden Kugel M sich befand, als sie die sukzessiven Stöße erfuhr,

1) J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag. 8. p. 670. 1904; M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Cracovie p. 212. 1906.

jedesmal ihre Bewegungsrichtung um den Winkel ε ändernd. Wir nehmen die Längen $OP_0 = P_0P_1 = P_1P_2 = \dots$ als gleich an und nennen sie „die wirkliche mittlere Weglänge l des



Teilchens M “. Die Aufgabe, welche wir uns stellen, besteht darin, das mittlere Quadrat der Entfernung OP_n , welche wir mit Δ bezeichnen werden, als Funktion der Länge l , des Winkels ε und der Anzahl n der Teilstrecken zu finden. Behufs Definition der in Betracht kommenden Richtungen beschreiben wir eine Einheitskugel und ziehen aus deren Mittelpunkt Gerade,

parallel zu $OP_0, P_0P_1 \dots$, welche die Kugel in den Punkten $Q_0, Q_1 \dots$ durchstoßen. Die Winkel $XOQ_0, XOQ_1 \dots$ etc. bezeichnen wir mit $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2 \dots$, die zwischen den Ebenen XOQ_0 und Q_0OQ_1, XOQ_1 und $Q_1OQ_2 \dots$ eingeschlossenen Winkel mit $\varphi_1, \varphi_2 \dots$. Dann bestehen die Relationen:

$$\cos \alpha_n = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \alpha_{n-1} \sin \varepsilon \cos \varphi_n$$

und analog, in bezug auf die Achsen Y, Z :

$$\cos \beta_n = \cos \beta_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \beta_{n-1} \sin \varepsilon \cos \psi_n,$$

$$\cos \gamma_n = \cos \gamma_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \gamma_{n-1} \sin \varepsilon \cos \chi_n.$$

Wenn wir die Gerade OQ_n auf der Mantelfläche des mit dem Winkel ε um die Gerade OQ_{n-1} als Achse beschriebenen Kegels verschieben, um ihr alle gleich wahrscheinlichen Lagen zu erteilen, so zeigt sich, daß $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$, da sich die Winkel $\varphi_n, \psi_n, \chi_n$ nur um Konstanten unterscheiden.

In dieser Weise erhalten wir die Mittelwerte für $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$, gemäß der Gleichung:

$$(5) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_n d\varphi = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon.$$

Kehren wir nun zu unserer Aufgabe zurück. Die Definition von A ergibt:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{A_n^2} &= \frac{l^2}{(2\pi)^n} \int \{ [\cos \alpha_0 + \cos \alpha_1 + \dots \cos \alpha_n]^2 \\ &\quad + [\cos \beta_0 + \cos \beta_1 + \dots \cos \beta_n]^2 \\ &\quad + [\cos \gamma_0 + \cos \gamma_1 + \dots \cos \gamma_n]^2 \} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n. \end{aligned} \right.$$

Das Integral, welches eine n -malige, sukzessive Integration nach den $d\varphi_n, d\varphi_{n-1} \dots d\varphi_2, d\varphi_1$ innerhalb der Grenzen 0 und 2π bedeutet, möge mit J_n bezeichnet werden. Dann erhalten wir durch Abtrennung von $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ von den Klammerausdrücken und durch Anwendung von (5):

$$J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \int \{ [\cos \alpha_0 + \dots \cos \alpha_{n-1}] \cos \alpha_{n-1} \\ + [\cos \beta_0 + \dots \cos \beta_{n-1}] \cos \beta_{n-1} + \dots \} d\varphi_1 \dots d\varphi_{n-1}.$$

Das Integral der rechten Seite, welches wir mit C_{n-1} bezeichnen werden, kann durch sukzessive Integration entwickelt werden:

$$C_{n-1} = 1 + \cos \varepsilon C_{n-2},$$

woraus folgt:

$$(7) \quad J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon}$$

und schließlich:

$$(8) \quad J_n = n \frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} + \frac{1 - 2 \cos \varepsilon - \cos^2 \varepsilon + 2 \cos^{n+2} \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2}.$$

Setzen wir $\cos \varepsilon = 1 - \delta$, so nimmt dies die Form an:

$$(9) \quad J_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n - 2 \frac{(1 - \delta)^2 - (1 - \delta)^{n+2}}{\delta^2}.$$

§ 12. Nun sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn n zwar eine große Zahl ist, aber so, daß $n\delta$ noch immer klein bleibt, so erhält man angenähert:

$$(10) \quad J_n = n^2 \quad \text{also} \quad \overline{A} = nl.$$

Somit ist in diesem Falle A gleich der Länge des Zickzackweges $OP_1P_2 \dots P_n$; die Krümmung des Weges kommt soweit gar nicht in Betracht; er kann als geradlinig angesehen werden.

2. Wenn die Anzahl n der Teilstrecken wächst, so kommt noch ein Korrektionsglied dazu:

$$(11) \quad \overline{A} = nl \left(1 - \frac{n\delta}{6} \right),$$

das eine Verkürzung des Weges infolge seiner Krümmung bedeutet.

3. Wenn $n\delta$ sich der Einheit nähert, so ist dies nicht mehr anwendbar, und man muß auf die komplizierte Formel (9) zurückgreifen.

4. Falls aber $n\delta$ so groß ist, daß $n\delta$ eine höhere Größenordnung als die Einheit besitzt — eine Bedingung, die in allen uns interessierenden Fällen erfüllt ist — so vereinfacht sich das Resultat in anderer Weise, infolge von:

$$\lim \cos^n \varepsilon = \lim (1 - \delta)^n = \lim \varepsilon^{-n\delta} = 0,$$

nämlich¹⁾:

$$(12) \quad \bar{A} = l \sqrt{\frac{2n}{\delta}}.$$

Dann wird also die Entfernung nicht im Verhältnis der Anzahl der Teilstrecken wachsen, sondern im Verhältnis von deren Quadratwurzel. In einer anderen Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß ein ähnliches Resultat für den von einem Gasmolekül nach einer größeren Anzahl von zufälligen Zusammenstößen mit umgebenden Molekülen gleicher Art zurückgelegten Weg besteht, und daß es als Grundlage für eine direkte Entwicklung der Diffusionstheorie benutzt werden kann. In der Tat besteht ein innerer Zusammenhang zwischen der Formel (12) und der dort p. 210 abgeleiteten Formel $A = \lambda \sqrt{2\nu}$ (wo λ die mittlere freie Weglänge, ν die Anzahl der Teilstrecken bedeutet). Denn wenn wir die Bedingung $\nu\delta = 1$ als Maß einer solchen Weglänge ansehen, welche nicht mehr als geradlinig betrachtet werden kann und deren Krümmung auffällig wird, daß heißt, wenn wir uns vorstellen, daß durchschnittlich für je $\nu = 1/\delta$ Zusammenstöße eine vollständige Richtungsänderung eintritt, so erhalten wir tatsächlich das hier abgeleitete Resultat (12), wenn wir jene Formel auf einen aus $n\delta$ geradlinigen Teilstrecken von der Länge l/δ zusammengesetzten Weg anwenden.

1) Genau genommen, ist die hier berechnete Größe nicht der mittlere Weg, sondern die Quadratwurzel aus dem mittleren Wegquadrate. Sie sollte daher eigentlich noch mit dem Zahlenfaktor $\sqrt{2\pi/8} = 1,085$ [vgl. l. c. Formel (31) und (32)] multipliziert werden, den wir aber hier offenbar vernachlässigen können.

2) M. v. Smoluchowski, *Bullet. Intern. Acad. Cracovie* p. 202. 1906.

Die Entfernung l/δ können wir die *scheinbare freie Weglänge* nennen.

In diese Formel (12) substituieren wir nun:

$$(13) \quad \delta = \frac{e^2}{2} = \frac{9}{32} \left(\frac{mc}{MC} \right)^2 = \frac{9}{32} \frac{m}{M},$$

woraus folgt:

$$(14) \quad A = \frac{8l}{3} \sqrt{\frac{Mn}{m}}.$$

Bei Anwendung auf den binnen einer Sekunde zurückgelegten Weg erhält man durch Einsetzen von:

$$l = \frac{C}{n} = \frac{c}{n} \sqrt{\frac{m}{M}}$$

schließlich die Endformel:

$$(15) \quad A = \frac{8}{3} \frac{c}{\sqrt{n}}.$$

Es sei schon an dieser Stelle die unerwartete Folgerung hervorgehoben, daß der von einem Teilchen M zurückgelegte Weg A gar nicht von dessen Masse, sondern nur von der Art des Mediums und von der Häufigkeit der Stöße abhängt. Eine größere Masse M hat eine geringere Geschwindigkeit C , aber dafür eine größere Tendenz zur Erhaltung der Bewegungsrichtung, und diese zwei Faktoren heben sich gegenseitig auf.

§ 13. Gegen diese Berechnungsweise könnte man einwenden, daß die hier als konstant vorausgesetzte Geschwindigkeit C in Wirklichkeit veränderlich ist, und manchmal auch unter den Wert mc/M sinken muß, was jedesmal im Gegensatz zu den früheren Voraussetzungen mit einer vollständigen Richtungsänderung verbunden sein müßte. Aber offenbar könnte dies die Größenordnung des Resultates nur dann beeinflussen, falls dieses Ereignis öfters innerhalb der $1/\delta$ Stöße eintreten würde, welche einer geradlinigen Bewegung entsprechen. Man beweist aber leicht, mittels Überlegungen, welche denen des § 8 analog sind, oder besser mittels Benutzung des Maxwell'schen Geschwindigkeits-Verteilungs-Gesetzes, daß die Wahrscheinlichkeit jenes Ereignisses so gering ist, daß dessen Berücksichtigung keine wesentliche Änderung unseres Resultates hervorrufen könnte.

IV.

§ 14. Gehen wir nun zur Erwägung des zweiten im § 10 erwähnten Falles über. Wenn die Dimensionen des Teilchens M nicht viel kleiner sind als die mittlere Weglänge der umgebenden Moleküle, so können die Zusammenstöße derselben mit der Kugel M nicht mehr als ganz zufällig angesehen werden, da die der Kugel M benachbarten Schichten teilweise an der Bewegung derselben teilnehmen werden. Ihre Bewegung wird plötzlichen Richtungsänderungen der Bewegung von M entgegenwirken, wird also die Länge von λ vergrößern.

Leider ist die exakte Berechnungsmethode des § 11 in diesem Falle nicht anwendbar, aber wir können in anderer, weniger exakter, aber sehr einfacher Weise zu Folgerungen über die Größe von λ gelangen.

Ein mit der Anfangsgeschwindigkeit C in ein zähes Medium geworfenes Teilchen M wird eine solche Verzögerung erfahren, daß die Geschwindigkeitskomponente in der ursprünglichen Richtung gemäß der Formel

$$(16) \quad V = C e^{-\frac{t}{\tau}}$$

abnehmen wird, wo τ das Verhältnis der Masse M zu dem Widerstandskoeffizienten S bedeutet:

$$(17) \quad \tau = \frac{M}{S}.$$

Zufolge dem in § 9 Gesagten behält das Teilchen jedoch seine kinetische Energie, falls die Größe von C der Formel (3) entspricht; das Teilchen erhält dann gleichzeitig zur ursprünglichen Richtung senkrechte Komponenten derart, daß seine resultierende Geschwindigkeit unverändert bleibt.¹⁾ Als Maß des Zeitraumes, während dessen die Bewegung geradlinig vor sich geht, kann man somit die Relaxationszeit τ ansehen, und die Länge $\tau C = MC/S$ wird das Maß für die Länge des geradlinigen Weges sein.

Man kann also die Bewegung von M der Bewegung eines Gasmoleküls gleichsetzen; welches eine (scheinbare) mittlere

1) Dies scheint der üblichen Auffassung eines widerstehenden Mittels zu widersprechen; bei Körpern, welche zu derartigen makroskopischen Versuchen dienen, sind jedoch die Restgeschwindigkeiten C so klein, daß sich jene übrig bleibenden Bewegungen nicht konstatieren lassen.

freie Weglänge $\lambda = C\tau$ besitzend, sich infolge seiner unregelmäßigen Bewegungen aus seiner Anfangslage entfernt. Für den von einem solchen Molekül innerhalb einer Sekunde zurückgelegten Weg gilt aber die im § 12 zitierte Formel $A = \lambda \sqrt{2v}$, aus welcher folgt:

$$(18) \quad A = C\sqrt{2\tau} = C\sqrt{\frac{2M}{S}} = c\sqrt{\frac{2m}{S}}.$$

Die Berechnung ist offenbar nur angenähert, denn wir haben hier $C\tau$ anstatt von $C\tau(1 - e^{-1})$ gesetzt, dafür aber die am Ende der Zeit τ erlangte seitliche Verschiebung und ebenso auch die dabei noch bestehende Geschwindigkeitspersistenz (vgl. § 10 Anm.) nicht berücksichtigt, aber die Größenordnung des Resultates wird dadurch nicht beeinflußt.

§ 15. Zur Probe wenden wir diese Formel auf den früher berechneten Fall an. Dann kann für den Widerstand S wegen der Kleinheit des Teilchens nicht die Stokessche Formel benutzt werden, sondern man muß denselben direkt ermitteln. Seine Größe ergibt sich aus der Anzahl der Zusammenstöße¹⁾:

$$(19) \quad n = NR^2\pi c$$

und aus der durchschnittlich durch jeden derselben bewirkten Änderung der Geschwindigkeit C , welche nach bekannten Methoden sich zu $2mC/3M$ berechnet. Hieraus folgt:

$$(20) \quad S = \frac{2\pi}{3} R^2 \rho c = \frac{2}{3} mn$$

und

$$(21) \quad A = c\sqrt{\frac{S}{n}}.$$

Das so erhaltene Resultat stimmt tatsächlich mit (15) überein, nur der numerische Faktor ist kleiner, was nach dem früher Gesagten erklärlich ist. Man kann jedoch eine vollständige Übereinstimmung mit der exakten Berechnung erzielen, wenn man hier als Dauer der geradlinigen Bewegung und Weglänge

$$(22) \quad \tau = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{S} \quad \text{und} \quad \lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{MC}{S}$$

annimmt.

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 65.

§ 16. Mit Hilfe des so verbesserten Resultates:

$$(23) \quad A = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}}$$

nehmen wir die im vorhergehenden Abschnitt gestellte Aufgabe wieder in Angriff. Da wir nun die Dimensionen von M als groß im Vergleich zur mittleren Weglänge voraussetzen, so können wir die gewöhnliche Stokessche Widerstandsformel anwenden:

$$(24) \quad S = 6\pi\mu R,$$

woraus für die in einer Sekunde zurückgelegte Entfernung folgt:

$$(25) \quad A = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}}.$$

Dieses Resultat ist mit dem auf vollständig verschiedenem Wege von Einstein abgeleiteten¹⁾ fast identisch; der Unterschied besteht wieder nur in dem Zahlenfaktor, welcher bei Einstein im Verhältnis $\sqrt{27/64}$ kleiner ist. Einstein berücksichtigt nicht die Möglichkeit des vorher untersuchten Falles (d. h. von Teilchen, welche klein sind im Verhältnis zu λ), aber seine Formel (II) (l. c. p. 378):

$$A = c \sqrt{\frac{2m}{S}},$$

welche unserer Gleichung (17) entspricht, kann auch diesem Falle angepaßt werden, wenn man für S den in § 15 berechneten Ausdruck (19) einführt, was offenbar ein zu (15) analoges Resultat ergibt.

Ohne in eine Diskussion der von Einstein befolgten, sehr sinnreichen Methoden einzugehen, möchte ich doch bemerken, daß sie auf Überlegungen indirekter Art²⁾ beruhen, welche nicht immer ganz überzeugend erscheinen. Jedenfalls ist die

1) A. Einstein, l. c. p. 559 u. p. 379. Die Größe λ , Einsteins entspricht unserem $A/\sqrt{3}$; ebenso $R T/N = m c^2/3$; k und P sind die hier mit μ , R bezeichneten Größen.

2) Zum Beispiel Übertragung der Gesetze des osmotischen Druckes auf jene Teilchen und Berechnung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit oder die Anwendung des Boltzmannschen Satzes (über die statistische Verteilung der Zustände von Systemen, welche Potentialkräften unterworfen sind) auf den von einem Teilchen M erfahrenen Reibungswiderstand.

Übereinstimmung mit den hier auseinandergesetzten Methoden, welche einen direkten Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge gewähren, ein für beide Untersuchungen sehr erfreuliches Resultat. Der Unterschied in dem numerischen Faktor erklärt sich aus der Einführung verschiedener vereinfachender Voraussetzungen (z. B. konstantes C) und spielt in den Anwendungen natürlich gar keine Rolle.

V.

§ 17. Gehen wir nun zu den Anwendungen der Gleichungen (15) und (24) über. Als einfachste Voraussetzung nehmen wir an, daß das Medium gasförmig ist. In diesem Falle geht die für ein großes λ/R gültige Formel (15) infolge (18) über in:

$$(26) \quad A = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}},$$

während für den Fall eines kleinen λ/R die Formel (24) anzuwenden ist, welche mit Rücksicht auf die Relation $\mu = \lambda c N m / 3$ auch in der Form geschrieben werden kann:

$$(27) \quad A = \frac{8}{3\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{1/2} \sigma \sqrt{\frac{2c}{R}},$$

wo σ den Durchmesser eines Moleküls m bedeutet.

Wenn man für Luft von normaler Dichte und Temperatur die Werte einsetzt:

$$N = 4 \cdot 10^{19}, \quad c = 48000, \quad R = \frac{1}{2} 10^{-4},$$

so erhält man:

$$A = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

In einem gasförmigen Medium muß also wirklich eine *Molekularbewegung* in der Art des Brownschen Phänomens auftreten, und zwar mit merklich größerer Geschwindigkeit als die in Flüssigkeiten beobachtete Bewegung. Trotzdem dürfte es hier schwieriger sein, diese Erscheinung von den durch zufällige Strömungen und durch die Schwerkraft bewirkten Bewegungen zu trennen. In dem eben angeführten Falle würde die Geschwindigkeit des Niedersinkens gemäß der Stokesschen Formel

$$(28) \quad u = \frac{2}{9} \frac{R^2 g (\varrho' - \varrho)}{\mu}$$

für $q' = 1$ den Wert $u = 0,003$ cm/sec haben, das ist dreimal so viel als jene Zahl. Da jedoch das Verhältnis dieser Größen von der $2^{1/2}$ Potenz des Radius abhängt, wird schon für wenig kleinere Teilchen die Bewegung des Niedersinkens durch die Brownsche Bewegung verdeckt werden.

Es drängt sich die Frage auf, ob diese Erscheinungen in Gasen noch nicht beobachtet worden sind. Tatsächlich finden sich in der Literatur Bemerkungen, welche in dieser Weise interpretiert werden können. Bodaszewski¹⁾ beschreibt die tanzenden Bewegungen, welche Teilchen von Rauch, Salmiak, Säuredämpfen etc. unter dem Mikroskope aufweisen, indem er sie mit den Brownschen Bewegungen vergleicht und als Molekularbewegungen auffaßt; und ähnliche Beobachtungen sind auch von Lehmann²⁾ angestellt worden. Wahrscheinlich handelt es sich wirklich um das hier untersuchte Phänomen, aber um dies vollständig zu erweisen, sind offenbar noch genauere Experimentaluntersuchungen nötig.

Es müßten dann auch die Folgerungen, welche sich aus unserer Gleichung betreffs der Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Gasdichte ergeben, verifiziert werden. Die Gleichung (24), welche innerhalb geringer Verdünnungsgrenzen gültig bleibt, verlangt die Unabhängigkeit dieser Bewegung von der Gasdichte. Bei größeren Verdünnungen kommt jedoch Gleichung (26) zur Anwendung, welche eine zur Wurzel aus der Verdünnung proportionale Vergrößerung der Bewegung ergibt, so daß die Geschwindigkeit bei einem Drucke von 1 mm schon 0,02 cm/sec beträgt. Gleichzeitig wächst aber in noch höherem Grade die Geschwindigkeit des Niedersinkens, welche bei höheren Drucken konstant ist. Denn für ein kleines R/λ wird die Stokessche Formel (28) ungültig, und an deren Stelle muß die aus (19) folgende Formel:

$$(29) \quad u = \frac{2 R q' g}{\eta c}$$

verwendet werden, welche für 1 mm Druck eine Geschwindig-

1) Bodaszewski, Kosmos 7. p. 177. 1882; Beibl. 8. p. 498. 1883; Dinglers Journ. 239. p. 325. 1882.

2) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 5.

keit von 1,2 cm/sec ergibt.¹⁾ Bei Verwendung von kleineren Teilchen jedoch (z. B. $R = 10^{-5}$ cm) sollte sich jenes Stadium, welchem die Gleichungen (15) und (26) entsprechen, unschwer studieren lassen.

§ 18. In Flüssigkeiten ist die mittlere Weglänge λ der Moleküle so klein, daß die unmittelbare Beobachtung von Teilchen, deren Dimensionen noch kleiner wären, nicht möglich ist; dort kommt also nur die Gleichung (24) in Betracht. Natürlich kann man daselbst nur eine angenäherte Anwendbarkeit derselben erwarten, da unsere Rechnung nebst anderen Vereinfachungen einige Annahmen voraussetzt, deren Berechtigung für Flüssigkeiten weniger evident ist als für Gase, namentlich α) daß die Kapillarkräfte keine Rolle spielen, β) daß die Teilchen M als absolut starre Kugeln aufgefaßt werden können. Das Ergebnis ist jedoch besser, als im Hinblick auf diese Umstände und auf die Ungenauigkeit der experimentellen Angaben zu erwarten ist. Setzt man die auf Wasser von 20° und auf eine Kugel vom Durchmesser 10^{-4} cm bezüglichen Werte ein, so erhält man $A = 1,8 \cdot 10^{-4}$ cm/sec; aber mit dieser Zahl lassen sich die Messungsergebnisse nicht unmittelbar vergleichen, denn die letzteren müssen in erheblichem Grade von der Geschicklichkeit abhängen, mit welcher der Beobachter die Ausbiegungen des von M zurückgelegten Weges zu verfolgen vermag. Stellen wir uns z. B. vor, daß auf photographischem Wege zwei kinematoskopische Aufnahmen hergestellt wurden, die eine mit Intervallen von je 1 Sek., die andere von $\frac{1}{10}$ Sek. Dann folgt aus (14), daß die mittlere Summe der an der zweiten gemessenen Distanzen im Verhältnis von $\sqrt{10}$ größer sein wird, als die Sekundenwege, welche je zehn Zickzacke abschneiden. Vielleicht ist dies auch der Grund, warum F. Exner bei Benutzung einer vollkommeneren Meßmethode größere Zahlen als Wiener erhalten hat. Ich vermute, daß das soeben angeführte Beispiel die Genauigkeitsgrenze der Exnerschen Methode charakterisiert und daß man seine Zahlen (mit Rücksicht auf § 9) durch $\pi\sqrt{10}/4$ dividieren müsse, um den mittleren Sekundenweg zu erhalten. Der daraus

1) Dies erklärt die Raschheit, mit welcher in verdünnten Gasen Staubteilchen zu Boden sinken.

resultierende Wert fällt nahe mit dem hier theoretisch berechneten zusammen, so daß mithin der als Haupteinwand gegen die kinetische Theorie angeführte Widerspruch zwischen der Größenordnung des theoretischen und experimentellen Effektes einem entschieden für jene Theorie sprechenden Argument Platz macht.

Mit bekannten Tatsachen (vgl. §§ 2—4) stimmen auch die nachstehenden aus (24) sich ergebenden Folgerungen überein:

1. Die Unabhängigkeit der Bewegung von der Masse der Teilchen M , welche in unseren Gleichungen gar nicht auftritt. Es ist in der Tat eine überraschende Erscheinung, daß die verschiedensten Substanzen, Gasbläschen und Teilchen schwerer Metalle, Bewegungen derselben Größenordnung ausführen.

2. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Abnahme der Dimensionen der Teilchen M . Gemäß der Theorie sollte sie der Quadratwurzel des Durchmessers umgekehrt proportional sein, während Exners Zahlen einer kleineren, Wieners einer höheren Potenz entsprechen. Offenbar kann man da schon aus dem Grunde keine bessere Übereinstimmung erwarten, da ja bei so kleinen Körpern die wirklichen Dimensionen mit denen ihrer mikroskopischen Bilder nicht identisch sind (worauf auch Exner hinweist).

3. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Temperaturerhöhung. So befinden sich die von F. Exner für die Temperatur 71° und 20° bestimmten Zahlen im Verhältnis 1,6, während die obige Gleichung gibt: 1,8.

4. Die Kleinheit der Bewegung in zähen Flüssigkeiten (vgl. § 2). Eine eingehende Verifizierung der Theorie würde natürlich noch ausführlichere und genauere Messungen erfordern, aber soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, sind wir wohl berechtigt, das Brownsche Phänomen als einen augenscheinlichen Beweis unserer molekular-kinetischen Hypothesen anzusehen.

§ 19. Es bleiben noch gewisse Einzelheiten unserer Theorie zu überlegen. So haben wir im § 7 eine andere kinetische Interpretation dieser Erscheinung erwähnt, derzufolge die Teilchen M nur als Anzeichen von inneren, innerhalb von mikroskopisch kleinen Gebieten parallel gerichteten Flüssigkeitsbewegungen aufzufassen wären. Trotz der scheinbaren Ver-

schiedenheit stimmt diese Erklärung im Grunde mit der vorhergehenden überein, wenn sie in eine präzisere Form gebracht wird. Denn was soll man unter der Bewegung der Flüssigkeit innerhalb eines gewissen Elementes verstehen? Die Bewegungen der Moleküle innerhalb desselben gehen in allen möglichen Richtungen des Raumes (mit Geschwindigkeiten von der Größenordnung $5 \cdot 10^4$ cm) vor sich; aber es gibt einen bestimmt definierten Begriff: die Bewegung des Massenmittelpunktes des Elementes, und nach dieser kann man die Bewegung desselben beurteilen.¹⁾ Nun läßt sich leicht nachweisen, daß die zufälligen Bewegungen einer beliebigen Anzahl von Molekülen so vor sich gehen, daß die kinetische Energie ihres Schwerpunktes gleich ist der mittleren kinetischen Energie eines einzelnen Moleküls. Der Schwerpunkt jenes Flüssigkeitselementes wird sich also mit derselben Geschwindigkeit bewegen, als ob dasselbe ein selbständiges Molekül wäre, d. i. mit der in § 9 berechneten Geschwindigkeit. Daß man diese Bewegung nicht unmittelbar wahrnimmt, beruht wieder darauf, daß ihre Richtung sich fortwährend ändert, da dieselbe durch jeden Zusammenstoß mit fremden von außen kommenden Molekülen beeinflusst wird. Die gegenseitigen Zusammenstöße der inneren Moleküle sind dagegen natürlich ohne Einfluß. Somit erhält der Schwerpunkt gerade eine derartige Bewegung, wie oben auseinandergesetzt wurde. Diese Bewegung würde eine dauernde sein, falls die Moleküle jenes Elementes durch ein künstliches Mittel, z. B. eine Kapillarkraft zusammengehalten würden; wenn es sich aber um die Bewegung eines Elementes einer homogenen Flüssigkeit handelt, so muß man berücksichtigen, daß jene Moleküle infolge Diffusion sich in das umgebende Medium zerstreuen werden, wodurch jene Definition gegenstandslos wird. Es ist nicht leicht, eine strenge, in diesem allgemeinen Falle anwendbare Definition zu geben; für unseren Zweck reicht es jedoch hin, provisorisch zu bemerken, daß wir den Schwerpunkt nicht auf gewisse, ein für allemal gegebene Moleküle beziehen, sondern auf jene Moleküle, welche sich augenblicklich innerhalb einer gewissen kugelförmigen, vom Schwerpunkt aus beschriebenen Fläche befinden. Auf

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 133. *u. d. g.*

einen so definierten Punkt lassen sich alle oben gemachten Überlegungen übertragen. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise besteht darin, daß sie die Aufmerksamkeit auf die innerhalb der Flüssigkeit erfolgenden Bewegungen lenkt, dagegen ist die Erklärung der §§ 7—18 insofern vorzuziehen, als sie einfacher und den aktuellen Verhältnissen besser angepaßt ist. Der Einwand von Maltézos klärt sich dahin auf, daß der Parallelismus der Bewegung innerhalb kleiner Gebiete nur scheinbar ist, als eine Folge der statistischen Beobachtungsweise.

§ 20. Wenn man die kinetische Theorie des Brownschen Phänomens annimmt, braucht man sich natürlich um die Energiequelle nicht zu kümmern, da die durch innere Reibung zerstreute Energie eben aus dem inneren Wärmeinhalt der Flüssigkeit stammt. Gouy bemerkt aber, daß hier ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, falls man den mechanischen Effekt jener Bewegung der einzelnen Teilchen sammeln könnte. In der Tat ist dies eine der vielen Arten, wie man Arbeit aus Wärme gewinnen könnte, falls unsere experimentellen Hilfsmittel genügend fein wären, aber sie bietet insofern ein größeres Interesse, als sie nicht so vollkommen undurchführbar erscheint, als das Abfangen einzelner Moleküle durch einen Maxwell'schen Dämon.

VI.

§ 21. Das Resultat des vorhergehenden Abschnittes kann dahin zusammengefaßt werden, daß Teilchen, welche in einem flüssigen oder gasförmigen Medium schweben, sich so verhalten, als ob sie *selbständige Gasmoleküle* von normaler kinetischer Energie, aber von verhältnismäßig ungemein kleiner freier Weglänge (nämlich gemäß (21) $\lambda = \frac{2}{3} MC/S$) wären. Aus dieser Analogie folgt auch, daß solche Teilchen, eben infolge der Brownschen Bewegung, durch das Medium hindurchdiffundieren müssen, und für den Diffusionskoeffizienten erhalten wir gemäß der Gleichung $D = c\lambda/3$ ¹⁾ den Wert:

$$(3) \quad D = \frac{32}{243} \frac{m v^2}{\pi \mu R},$$

was in unserem Falle 10^{-9} beträgt.

1) Vgl. M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Crac. p. 211. 1906.

Tatsächlich hat schon S. Exner eine Diffusion von Mastix-emulsion durch reines Wasser hindurch beobachtet, welche auch in dem Falle auftritt, wo diese Flüssigkeiten durch Filtrierpapier getrennt waren.

Man kann hier auch den Begriff des osmotischen Druckes einführen (welchen Einstein in seiner ersten Abhandlung als Ausgangspunkt benutzt) und daraus weiter auf die Existenz einer Dampfdruckerniedrigung schließen. Ein jedes hinreichend feine Pulver muß schon infolge der Kleinheit der Teilchen hygroskopisch sein; in Suspensionen müssen die Erscheinungen der Gefrierpunkterniedrigung etc. auftreten und dergl. Dies alles wird wegen der Kleinheit der Effekte geringe praktische Bedeutung haben, aber interessant ist die Tatsache, daß die Theorie in dieser Beziehung einen wesentlichen Unterschied zwischen Lösungen und Suspensionen nicht anerkennt.

§ 22. Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht auch die Frage nach der Ursache der sogenannten Stabilität der Suspensionen. Auf Grund der Theorie kann man eine Stabilität in zweifachem Sinne des Wortes erwarten. Erstens müssen sich die Teilchen M im stationären Zustand unter Einfluß der Schwere infolge der Brownschen Bewegung ganz so verteilen, wie es die gewöhnliche atmosphärische Druckformel angibt, d. h. ihre Anzahl N in der Höhe z wird betragen (vgl. Einstein p. 376):

$$N = N_0 e^{-\alpha z},$$

wo

$$(3) \quad \alpha = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{(\rho' - \rho)g}{\mu r_0 \theta} = 1,68 \cdot 10^{17} R^3 (\rho' - \rho).$$

In der Tat finden wir bei verschiedenen Autoren, mehr oder minder deutlich formuliert, die Ansicht ausgesprochen, daß die Stabilität im Zusammenhang mit den Brownschen Bewegungen steht. Diese Formel beweist jedoch, daß eine dauernde Stabilität, welche man eine „wirkliche“ nennen kann (falls die Teilchen nicht beim Anstoßen an der Wand haften bleiben), bei mikroskopisch sichtbaren Teilchen wegen der Größe des Koeffizienten α nur in Ausnahmefällen merklich sein könnte und erst bei viel kleineren Teilchen (z. B. bei Metallkolloiden $R = 10^{-6}$ cm) eine wichtigere Rolle spielen könnte.

Ebenso kann, wie ich an anderer Stelle nachgewiesen habe¹⁾, ein anderer Faktor, welcher wenigstens eine scheinbare Stabilität verursachen könnte, nämlich die an der Oberfläche der Teilchen ausgebreitete elektrische Doppelschicht (Thomson, Hardy), erst bei Teilchen unterhalb der Größenordnung 10^{-6} cm sich hervorragend bemerkbar machen.

Vermutlich genügt jedoch die Flüssigkeitszähigkeit, als Ursache einer gewissen „scheinbaren“ Stabilität, um einen großen Teil der beobachteten Erscheinungen zu erklären. So folgt aus dem Stokesschen Gesetze (28) für Mastixteilchen ($\rho' = 1,0067$) vom Durchmesser 10^{-4} cm eine Geschwindigkeit des Niedersinkens unter Einfluß der Schwere $u = 3,5 \cdot 10^{-6}$, d. i. 3 mm pro Tag, was bei den gewöhnlichen Beobachtungsmethoden zweifellos durch die unvermeidlichen Konvektionsströme verdeckt würde.

Nach alledem genügt also die bloße Kleinheit der Teilchen, um zu erklären, warum man ein Niedersinken derselben nicht beobachtet²⁾, aber eine weit schwierigere Frage ist die nach dem Mechanismus des unter gewissen Bedingungen eintretenden Zusammenballens der Teilchen, welches dann deren rasches Niedersinken veranlaßt, aber eine Erörterung dieser Frage würde den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten.

Lemberg, Juli 1906.

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Intern. Acad. Crac. p. 182. 1903.

2) Es soll aber nicht behauptet werden, daß diese drei Arten Stabilität eine erschöpfende Erklärung des gesamten Beobachtungsmaterials geben.

(Eingegangen 7. September 1906.)

5. Über den zur Unterhaltung von Tonschwingungen notwendigen Anstoß; von V. Hensen.

Da an jedem schwingenden Körper eine *Dämpfung* wirkt, muß der Körper schließlich eine *Ruhelage* gewinnen, wenn nicht ein *Anstoß*, der in regelmäßiger Periode wiederholt wird, die Dämpfung kompensiert. Dieser Satz ist, glaube ich, so klar, daß er eines weiteren Beweises nicht bedarf. In seinen Untersuchungen über die Labialpfeifen hat ihn van Schaik (1) p. 282 unter Berufung auf das Echappement der Uhren dargestellt; wenn auch, wie mir scheint, nicht streng durchgeführt.¹⁾

Die Herren Wachsmuth und Kreis haben (2) p. 67 für den speziellen Fall der Lamellentöne dagegen eingewendet: „Zudem ist die Luftlamelle niemals absolut symmetrisch und jedes kleine Überwiegen der Masse auf einer der beiden Seiten muß ein Umbiegen der ganzen Luftmasse bewirken.“ Da eine *konstante* Unsymmetrie rasch zu irgend einer Ruhelage führen muß, wird wohl gemeint sein, daß der Anstoß durch *Zufälligkeiten* bewirkt werden könne. Ein frei im Zimmer aufgehängter Magnet schwingt fortwährend, aber seine, durch *zufälligen* Luftzug unterhaltenen Schwingungen können unmöglich mit den genannten Tonschwingungen in Parallele gebracht werden.

Der Anstoß tritt bei Streichinstrumenten deutlich heraus, aber ihn bei, durch Blasen dauernd tönenden Instrumenten in klarer Sonderung nachzuweisen, ist noch nicht gelungen. Ich nenne im folgenden die Schwerkraft oder Federspannung bei Uhren, die Zupfkraft bei Saiten, Stäben und Platten, den Gasstrom aus Spalten und Löchern: *Primärkraft und Primärstrom*. Das die Pendelung verursachende Beharrungsvermögen von Uhren, Saiten und Stäben, die Sekundärströme in Labialpfeifen, die Transversallamelle bei Schneidentönen: *Trieb*. Den Anker-

1) In seiner Preisarbeit findet sich diese Darlegung nur als Anmerkung.

anstoß bei Uhren, den Momentanstoß bei elektromagnetisch getriebenen Stäben, das am Ende der Schwingung sich erneuernde Zupfen des Violinbogens: *Anstoß*. Eine *Summierung des Anstoßes* tritt bei Uhren nicht ein; das Pendel muß noch besonders angestoßen werden, ehe der Anstoß wirkt, und dann sofort der Dämpfung das Gleichgewicht hält. Dieser Fall eines *Extraanstoßes* tritt nur bei schlecht gebauten Blasinstrumenten ein. Der Anstoß also ist bei geblasenen Tönen noch zu wenig festgestellt, und das Geschehen kann, wie van Schaik bemerkt, für die speziellen Fälle noch nicht mathematisch abgehandelt werden.

Den Trieb für Labialpfeifen habe ich in (3) nachgewiesen, und zwar, wie ich erst nachträglich finde, in recht guter Übereinstimmung mit van Schaik. Ich habe aber damals den Trieb von dem Anstoß nicht scharf getrennt. Da Wachsmuth meine Darstellung als nicht zutreffend bezeichnet, und immer noch die, doch wohl völlig unmögliche Ansicht, daß *Schneidentöne* die Ursache des Labialpfeifentons seien, vertritt, muß ich in eine kurze Verteidigung eintreten. Ein Luftstrom erzeugt, wie Thomas Young zuerst nachwies, *Nebenströme*, die ich jetzt als Sekundärströme bezeichnet habe. Wachsmuth (2) p. 60 sagt darüber, daß diese Ströme *rechtwinklig* zur Lamelle verliefen. Das ist nicht richtig. Seine Angabe trifft nur zu für einen Luftzug, der von der Seite und von hinten her zur Lamelle hinzieht und der füglich, obgleich die Bewegungen keine scharfe Abgrenzung zulassen, als *tertiärer Zug* bezeichnet werden kann. Nach der kinetischen Gastheorie gestalten sich unsere Anschauungen über diesen aërodynamischen Vorgang etwas verständlicher und qualitativ einfacher, als es die frühere Bezeichnung „Reibung“ mit sich brachte. Aus dem Primärstrom, also der Lamelle, müssen fortwährend, infolge ihrer überwiegend raschen Eigenbewegung, Molekel in die dicht daneben liegende Luft *austreten*. Diese Molekel sind noch mit einer Bewegungskomponente in Richtung des Primärstromes behaftet. Sehr viele davon bewegen daher sich und Molekel der nebenliegenden Luft in Richtung des Primärstromes vorwärts. Gleichzeitig dringt eine gleiche, oder, weil der Strom kühler ist, eine etwas größere Zahl von Molekeln in die Primärlamelle ein, und wird von dieser mit fortgerissen. Auf diese

Weise entsteht neben der Lamelle 1. ein parallel laufender Luftstrom, der Sekundärstrom (in meiner Abhandlung (4) Fig. 10 die Stromfäden 0,7, 0,8 und 0,9). 2. Dadurch entsteht eine *Minderung der Luftdichte* in und neben dem Sekundärstrom, also ein „negativer Druck“. Letzterer verursacht den *tertiären Luftzug* von weit her nach der Wurzel und den Seitenflächen der Lamelle hin. Die Primärlamelle verbreitert sich in ihrem Verlauf mehr, als es der Formel: Volumen = Querschnitt mal mittlere Geschwindigkeit, entspricht, eben weil Primär- und Sekundärstrom verbunden laufen. In der Primärlamelle entsteht gleichfalls ein Austausch der Moleküle, wodurch sich die in der Wurzel sehr große Geschwindigkeitsdifferenz der Stromesfäden ziemlich rasch ausgleicht. Dabei tritt notwendig *auch in der Lamelle selbst ein erheblicher negativer Druck* auf. Bis zu einer Dicke von 4 mm, die nicht mehr Schneidentöne gibt, ist für Gaslamellen charakteristisch, daß sie sich sofort an der Wurzel *verbreitern*. Bei einer Spaltbreite von weniger als 0,01 mm verbreitert sich bei dem geringsten noch wirksamen Druck von 40 mm das Leuchtgasflämmchen auf das 350 fache des Spaltes. Bei Erweiterung des Spaltes verbreitert sich unter gleichen Bedingungen das Flämmchen absolut um nur wenig mehr und bei 4 mm findet fast keine Verbreiterung an der Wurzel statt. An Kohlensäurelamellen sieht man, daß im Verlauf der Lamelle bei schwachem Strom eine stärkere Verbreiterung stattfindet, als bei raschem Strom, bis zur Grenze von 100 mm Wasserdruck. Der negative Druck *wächst* zwar in letzterem Fall (100 mm H_2O), aber die *Zeit* scheint für die Bildung *dicker* Sekundärströme auf so kurzer Strecke zu kurz zu sein.

Es ist eine genaue Trennung der Sekundärströme von dem Primärstrom nicht möglich. Da Wachsmuth dies erkennt und überhaupt etwas von oben her meine manometrischen Messungen, also Wägungen, beanstandet, ohne einen anderen Grund anzugeben, als daß es sich um Integralwerte handle, gebe ich hier eine Messungsreihe des Verhaltens in einer Lamelle, die unter dem Druck einer 100 mm Wasser hohen Drucksäule *vor* dem Schneidenapparat aus einem 0,3 mm weiten Spalt entströmte. Um den Druck zu bestimmen, war die Kanüle genau senkrecht auf den Spalt gestellt, für den Zug genau normal gegen die Lamelle, in beiden Reihen genau 2 mm über

Spaltrand. Da ich keine Normalzahlen, sondern nur einen Überblick über das Verhalten geben will, halte ich nicht mit Beschreibung des Verfahrens bei solchen doppelten Einstellungen auf.¹⁾

Die Zahlen beziehen sich auf eine geneigte Äthersäule. Um den Druck in Wassersäule zu finden, müssen sie mit 10,958 dividiert werden. Wie man sieht, entspricht der Druck bei Null, also in der Mitte der Lamelle, etwa 90 mm Wasserdruck, der Widerstand im Rohr bis 2 mm vor dem Rohr hat also mindestens 10 mm Wasserdruck aufgezehrt. Die Kanüle für die Untersuchung war 0,8 mm lang, hatte einen Durchmesser von 0,5 mm und einen Kanal von nominell 0,1 mm Durchmesser. Das Gasflämmchen, das bei vollem Gasdruck aus diesem Kanal brannte, war so winzig, daß ich das für Luftdurchgang brauchbare Lumen kaum auf 0,01 mm Durchmesser schätzen kann. Was die Zahlenreihen angeht, habe ich zu erwähnen, daß nach unbemerkt wiederholten Messungen desselben Ortes und nach 20 solcher Fälle der mittlere Fehler

1) Die Bestimmung der Dichte *innerhalb* der Lamellen durch eine *genau* quer gegen die Stromfläche gestellte Kanülenmündung halte ich für nahe richtig. Es kommt dabei ein Austausch der Luftmolekel, zwischen der Flüssigkeitssäule in dem Manometer und der berührten Fläche der Lamelle so lange zustande, bis die Dichte im Manometerschenkel gleich der Dichte in der Luftschicht ist. Allerdings haben die in die Kanüle eintretenden Luftmolekel eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Stromes, aber diese Molekel stoßen in der Mehrzahl fast senkrecht gegen die Wand der Kanüle, werden dann vielfach reflektiert und können kaum noch einen *besonderen* Druck auf die Manometersäule ausüben. Die *Divergenz* der an den Seiten der Lamelle laufenden Strahlen kann die Dichtemessung stören. Diese Störung könnte nur durch Umkehr der Richtung, in der die Kanüle in den Strom eintritt, ermittelt werden. Indessen ist die Divergenz bei dem raschen Strom in vorliegendem Falle und 2 mm über der Mündung (an der stets sofort eine Verbreiterung eintritt) unmeßbar gering, so daß ein meßbarer Fehler daraus nicht entstanden sein wird. Die Dichteänderung, also Verminderung des Luftgewichts, hat für die hier gültige Formel

$$\log \sqrt{d} + 3,05434 = \log v$$

für die Berechnung der Geschwindigkeit v so geringe Bedeutung, daß sie vernachlässigt werden kann. (In (4) p. 858 möchte ich hier einen Druckfehler berichtigen. Es soll in der Überschrift der Tabelle der Punkt hinter 0 mm fortfallen, da der Satz weiter geht.)

Tabelle I.

Druck, Zug und Geschwindigkeitsdruck in einer Luftlamelle aus einem 0,3 mm weiten Spalt, 2 mm über dem Spalt entnommen. Wasserdruck vor dem Rohr = 100 mm Wassersäule. Mitte der Lamelle = 0,00.

Lage mm	-0,05	-0,03	-0,01	0,00	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18
Druck mm	836	848	848	851	848	839	822	777	742	687	654	604	577	547	515	475	432
Zug mm	57	58	58	55	57	54	66	79	80	88	92	92	99	107	114	116	116
Druck und Zug	893	906	906	906	905	893	888	856	822	770	746	696	676	654	629	591	548
λ	13	0	0	1	1	2	5	32	34	52	24	50	20	22	25	38	48

Lage mm	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26	0,285	0,31	0,335	0,36	0,385	0,41	0,46	0,61
Druck mm	390	343	304	258	220	191	161	134	78	42	22	11	5,4	2,8	-0,08	-1,2
Zug mm	116	111	105	98	90	82	73	63	45	28	17	8	5,9	3,6	2,8	2,0
Druck und Zug	506	454	409	356	310	273	234	197	128	70	39	19	11,3	5,9	2,7	0,8
λ	42	52	45	53	46	37	39	37	74	58	31	20	7,7	5,4	3,2	1,9

1 Proz. betrug; bei Vergleichung von zwei ganzen aus 32 Posten bestehenden, zufällig und versehentlich wiederholten Zahlenreihen ergab sich der mittlere Fehler zu nicht ganz 2 Proz. Für die vorstehende Doppelreihe mag der mittlere Fehler also noch etwas größer sein. Einige Zahlen, so z. B. der Zug für 0,13 und 0,07, wollen mir mit solchen Fehlern behaftet scheinen, aber ich bin dessen keineswegs sicher.

Sehen wir uns zunächst die Reihen darauf hin an, wo die Grenze der Primärlamelle zu setzen ist. Der halbe Spalt ist 0,15 mm breit. Der höchste *Zug* findet sich zwischen 0,17 und 0,19 mm. Dorthin wäre wohl die Grenze der Primärlamelle zu legen. Wäre das aber richtig, so ginge die Sekundärlamelle noch bis 0,41 mm, hätte also die gleiche Dicke wie die Primärlamelle. Im weiteren Verlauf der Lamelle nähert sich das Zugmaximum der Mitte, welche, nach Untersuchung anderer Lamellen zu schließen, etwa 6 mm vom Spalt erreicht wird. Der Zug ist, wie man sieht, recht bedeutend, er erreicht 11 mm Wasser und beträgt noch 0,3 mm von der Mitte gegen 3 mm Wasserzug. Man dürfte vermuten wollen, daß der Zug etwa proportional den Geschwindigkeitsdifferenzen ab- und zunehme. In der Tat ist der Zug in der Nähe der Mitte recht gering, aber im ganzen trifft die Vermutung *nicht* zu. Dabei ist zu bedenken, daß die Zugunterschiede wohl schon von Vorgängen herrühren, die zwischen dem untersuchten Querschnitt und dem Spalt liegen, daher nicht ohne weitere Untersuchungen gedeutet werden können. Hier sollte zunächst nur gezeigt werden, wie bedeutend der Austausch der Moleküle wirkt und daß, wer sich mit Vorgängen in Luftlamellen beschäftigt, meine Ergebnisse so lange beachten sollte, bis etwas Besseres gewonnen worden ist. Würde mein Verfahren Fehler von Erheblichkeit bergen, so würde ich dies doch wohl bemerkt haben müssen.

Die Labialpfeife.

Ich sende der Betrachtung eine einfache Photographie voraus: die Flamme einer Wachskerze im Munde einer Pfeife, die den Ton von etwa 260 Schwingungen (Druck im Balg 10 mm Wasser) gab. Die Flamme wird etwa bis $\frac{1}{3}$ in die Tiefe der Pfeife hineingezogen und geht *nicht stark nach oben*.

Dies tut sie außen etwas mehr, scheint hier aber etwas kleiner zu sein. Bemerkenswert ist, daß sie die Schneide, die ich mit weißem Karton ein wenig verlängert habe, *nicht berührt*, sondern sogar unter ihr noch eine kleine Spalte läßt. Es versteht sich, daß die Flamme, im Drehspiegel betrachtet, stark oszilliert, aber das zu zeigen ist nicht nötig; auch hat van Schaik von den Vibrationen der Luftlamelle die ausführlichsten Nachweise gegeben. Die Flamme liegt m. E. in dem *äußeren Sekundärstrom*, denn sie wird so kräftig an die Lamelle herangezogen, daß sie nur bei schwachem Gebläse-
druck nicht ausgeblasen wird. Da sie jedenfalls in die Lamelle hineingezogen wird, *muß sie wohl bis zum Zugmaximum vordringen, wird aber über dieses nicht hinaus können*. Sie geht also bis an die Primärlamelle heran, oder selbst in diese hinein. Die Bewegungen der Lamelle sind so mächtig, daß die Schlierenfiguren für Labialpfeifen, die Wachsmuth (9) vorführt, doch ganz andere Dinge, als die vorstehenden oder die von van Schaik gezeichneten Bewegungen treffen. Um das Geschehen des *Anstoßes* zu erkennen, darf zunächst in der Fig. 2 der Vorgang in offener Labialpfeife, wie er nach den bisherigen Untersuchungen darzustellen ist, rein *schematisch* gezeichnet sein. Das Volumen der eingetriebenen Luftmassen ist etwa zehnmal zu groß, auch die Schnelligkeit derselben ist vielleicht etwas zu groß genommen. Gegen meine Annahme in (3), daß ein *Überdruck* am *Boden* der Pfeife periodisch entstehe, lasse ich hier nur eine *Druckdifferenz* zwischen innen und außen entstehen. Ob der Druck am *Boden* der Pfeife über atmosphärischen Druck steigen kann, ist mir zweifelhaft und wird jedenfalls von der besonderen Einrichtung der Pfeife abhängig sein. Die sekundären Strömungen sind in (3) Fig. 1 gezeichnet; daher habe ich sie hier fortlassen können.



Fig. 1.

Es sind die acht Stadien einer ganzen Schwingung gezeichnet. Die Schwingung ist voll im Gange; die sich folgenden Stadien gehen von links nach rechts. Es sind zu unterscheiden die *periodischen Massenbewegungen* und die *Molekularschwingungen*. Die Bewegung der Lamelle wird durch die Pfeile an dem Munde der Pfeife angedeutet. Bei I ist die Lamelle im Begriff nach

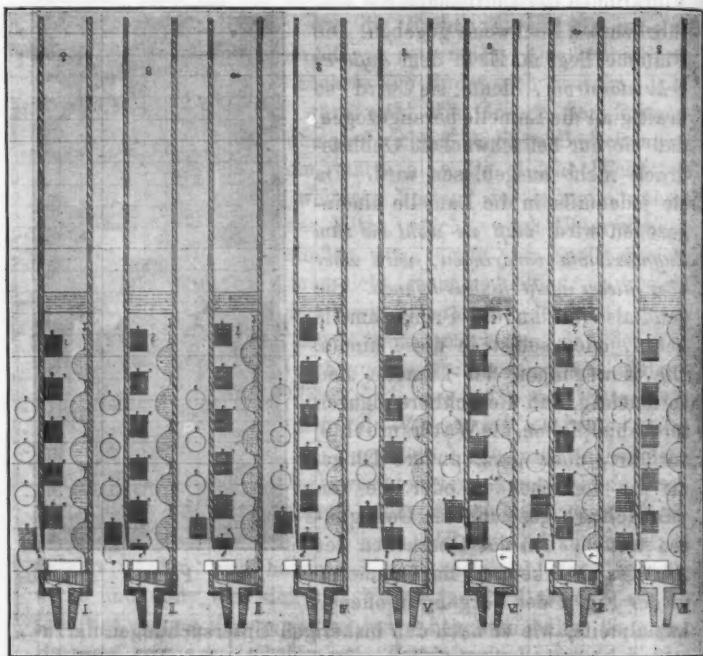


Fig. 2.

innen hin umzubiegen, bei II eilen ihre Moleküle mit größter Geschwindigkeit nach innen, bei III fliegen die nachfolgenden Moleküle langsamer, weil weniger durch den atmosphärischen Überdruck beschleunigt, bei IV noch langsamer, bei V fast gerade nach oben. Darauf gehen sie in derselben Weise nach außen von der Schneide. Die dabei durch die Sekundärströme hervorgebrachten Dichteminderungen werden durch die weißen

Flächen angedeutet. Die nach außen fliegenden Luftmassen werden durch die dort gezeichneten Quadrate und Kreise sinnbildlich. Ein Teil dieser Massen geht an die darunterliegende verdünnte Luft, wie aus van Schaiks Bildern zu entnehmen ist. Der innere aufsteigende Strom geht an die innere Vorderwand heran, weil dort, wie ich (3) nachwies, negativer Druck herrscht, der sie heranzieht. Diese Massen gehen allmählich, wie W. Friedrich (6) nachwies, an den an der hinteren Wand absteigenden Gegenstrom (die Halbkreise) hinüber. Ein *Hauptübergang* findet sich nach Friedrich auf $\frac{2}{5}$ der Pfeifenlänge, also $\frac{1}{10}$ unter der Mitte der Pfeife. Dort etwa liegt, wie namentlich der Praktiker H. Smith (7) betont, die *Knotenebene* und *nur* die Länge des darüber liegenden Teiles der offenen Pfeife hat die Dimension von $\frac{1}{8}$ der Tonwelle. Das Herabdrücken der Knotenebene dürfte mit dem Befund von Kundt (8) in Beziehung zu bringen sein. Kundt hat gefunden, daß der Druck an der Decke der gedackten Pfeife auf ± 12 Zoll, in der Knotenebene der offenen Pfeife auf ± 6 Zoll steigen kann. Er gibt nicht den Druck im Blasebalg an, doch kann dieser wohl kaum 3 Zoll betragen haben, weil mit höherem Druck ein Überblasen eintritt. Der so hoch gesteigerte Druck in der Pfeife entspricht einer Geschwindigkeit von 66 und 48 m in der Sekunde, beträgt also mehr als ein Zehntel der Schallgeschwindigkeit. Eine solche Stromgeschwindigkeit im unteren Teil der Pfeife kann die *Schallgeschwindigkeit* so sehr vermindern, daß eine Verlegung der Knotenebene nach unten davon die Folge sein könnte.¹⁾ Der

1) Die Ventilröhren nach Kundt werden sich auch dafür eignen, die Geschwindigkeiten des Stromes in der Pfeife zu messen. Ich halte sie für besser als den Apparat von Raps (12), Kundts Ventilöffnung von 1.4 mm war viel zu groß. Ein Diaphragma mit Leiste zum Festklemmen der Ventilmembran und einer Öffnung von 0,2 mm Durchmesser ist zu empfehlen. Die Membran etwa von feinstem Papier, Goldschlägerhäutchen oder Trommelfell des Kalbes mit möglichst tiefem Eigentön. Ich brauchte keine Ventile und mich würde deren Gebrauch zu weit geführt haben. Sollte das liegende Äthermanometer (Lichtweite 5 mm, Mikroskop zum Ablesen fünfmal vergrößernd auf Schlitten mit Schraube von 5 mm Steigung) gebraucht werden, so müssen die offenen Enden so armiert sein, daß beim Öffnen einer Tür kein Momentstoß gesehen wird. Ohne dies wird der Nullpunkt wegen Variationen des Luft-

Gegenstrom geht stoßweise mit gleicher Geschwindigkeit wie der aufsteigende Strom, aber etwas verspätet an der Hinterwand abwärts und dient wesentlich zur Ausfüllung des Vakuums am Boden der Pfeife. Der Verdichtungs- und Verdünnungsstoß läuft mit Schallgeschwindigkeit nach oben durch die Pfeife. Das Maximum der Verdichtung erreicht in VI die Knotenebene und in VII die Pfeifenmündung. Das Maximum der Geschwindigkeit der positiven und negativen Molekularwelle wird, da die Welle ohne Zeichenwechsel reflektiert wird, wenn ich richtig gezeichnet habe, an der Pfeifenmündung in V und I erreicht, daher wird durch die reflektierte Welle *auch von oben her* die Knotenebene komprimiert und dilatiert in VI und II und an ihrer Stelle gehalten. Die Pfeile, die diese Bewegung zeigen sollen, liegen etwas zu tief.

Ich habe die Luftverdünnung außen viel weniger ausgedehnt andeuten müssen, als die Verdünnung innen, wo vielleicht gar keine Verdichtung, sondern nur Dichtigkeitsschwankungen stattfinden werden. Ein wirklicher Überdruck im Inneren kann wohl nur an der Schneide entstehen. Außen kann sich nämlich der tertiäre Zug sehr viel freier entfalten als innen. Eine *sehr unbedeutende Beschränkung* dieses Zuges bringt schon eine *auffallend große Veränderung* in der Lamelle hervor, wie ich zeigen muß. Mein in (4) gezeichneter Schneidentonapparat mußte unsymmetrisch gebaut werden, weil das Windrohr von innen her an die Spalte herangeführt werden mußte. Obgleich die Spaltlippen 9 mm über dem Rohrkasten stehen, also die Luft von innen her sehr freien Zutritt hat, ist die Lamelle doch sehr unsymmetrisch gebaut. Um dies nachzuweisen, folgt die Fortsetzung der Tab. I p. 785 auf die *Innenhälfte der Lamelle*.

Es hat hier zwar der Druck ebenso wie in Tab. I 0,41 mm von der Mitte die gleiche Höhe, auch liegt auf beiden Seiten das Zugmaximum etwa 0,19 von der Mitte ab, aber im übrigen sind die Werte recht ungleich. Der Zug ist bei 0,41 außen -3,6 und innen etwa -55 mm, auch beträgt er innen noch

druckes unbequem schwankend. Schutz gegen Wärmestrahlen ist außerdem sehr wünschenswert. Es sind mit Äther füllbare *Erweiterungen* an den Mündungen anzubringen, um die Manometersäule vor Verdunstung zu schützen.

Tabelle II.
Fortsetzung von Tab. I p. 785 auf die *innere* Hälfte der Lamelle.

Lage mm	0,05	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21
Druck mm	822	839	848	851	848	848	848	848	836	806	757	721	659	617	586	450	379
Zug mm	66	54	57	55	58	58	58	57	57	57	59	64	74	85	89	92	90
Druck und Zug	888	893	905	906	906	906	906	893	893	863	826	785	733	702	675	542	469
<i>A</i>	5	12	1	0	0	13	30	37	41	52	31	27	183	73			

Lage mm	0,23	0,25	0,27	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,44	0,49	0,54	0,59	0,64
Druck mm	304	238	178	124	86	48	28	17	7	2,9	0,8	0,5	0,2	0	0
Zug mm	85	79	76	72	68	64	59	56	53	?	51	48	49	44	15
Druck und Zug	389	317	254	196	154	112	87	73	60	—	52	49	49	44	15
<i>A</i>	80	72	63	58	42	42	25	14	13	8	3	0	5	29	

bei 0,59 mm von der Mitte 44 mm. Es dehnt sich also der Zug sehr viel weiter nach innen als nach außen aus, während vielleicht, was ich nicht ermittelt habe, die Summe der lebendigen Kräfte in beiden Hälften gleich sein mag. Die so stark wirkende Behinderung des tertiären Zuges muß sich am Boden der Labialpfeife in noch viel stärkerem Grade geltend machen.

In dieser haben wir also 1. die Primärkraft: der Strom der Lamelle; 2. die Dämpfung: Geschwindigkeit und Flugrichtung der Moleküle in diesem Strom; 3. den Trieb: die sekundären Ströme und die durch diese bewirkte Dichtigkeitsdifferenz neben ihnen. Es bleibt übrig, 4. den Anstoß zu suchen; denn ohne diesen würde sich eine Ruhelage herstellen müssen.

Daß sensitive Pfeifen (van Schaik) von vornherein diese Ruhelage haben und daher, wie ein Uhrpendel, eines Extraanstoßes bedürfen, soll hier nicht erörtert werden. Da, wie ich fand (3), Pfeifen, die durch eine an der Hinterwand brennende Flamme zur Ruhe gebracht wurden, nach deren Erlöschen, langsam und ganz leise beginnend, wieder tönend werden, glaube ich, daß für normal gebaute Pfeifen ein Extraanstoß nicht erforderlich ist.

Bei ganz schwachem Strom tönt die Pfeife nicht, die Flamme zeigt keine Transversalbewegung an. Der Bodenraum der Pfeife ist geräumig genug, um dem inneren Tertiärzug freies Spiel zu lassen.

Der Anstoß wird wohl im Inneren der Pfeife zu suchen sein. Er kann in einer Verstärkung der Einwärtsbewegung des Luftstromes oder in einer Verlängerung von dessen Dauer oder in beidem bestehen. Der Lamellenstrom treibt die Moleküle nach oben, der atmosphärische Überdruck horizontal nach innen, die Diagonale geht also nach innen oben. Die so strömende Luftmasse füllt daher das Vakuum schlecht auf, ja sie könnte es sogar vergrößern. Wie meine Flammenversuche (3) zeigten, geht der tertiäre Zug von hinten her an dem Boden der Pfeife entlang, denn die Mittelstellung einer dort brennenden Flamme ist: Neigung nach dem Mund der Pfeife hin. Der Gegenstrom mag an der Wand der Pfeife eine Verzögerung erleiden; ich vermag nicht die genannten Verhältnisse so gegeneinander abzuwägen, daß ihre Beteiligung an der Entstehung des Anstoßes beurteilt werden könnte. Es ist indessen sicher, daß

der *akustische Stoß* den Boden und die Hinterwand der Pfeife *sofort* erreicht und hier *notwendig* eine Zurückdämmung der herabfließenden Luft, somit eine *Verzögerung* ihres Eintrittes in den luftverdünnten Raum, also des *Ausgleichs der Verdünnung* hervorruft. Die Folge solcher Verzögerung, einerlei was sie veranlaßt, ist, daß der starke Einstrom der Lamelle eine *Spur länger dauert*, als ohne sie. Diese Verzögerung wirkt als *Anstoß*, also ähnlich wie der Ankeranstoß bei der Pendeluhr. Der Anstoß bewirkt nämlich notwendig, daß die Luftverdünnung *außen* an der Lamelle etwas länger dauert, durch den verspäteten Austritt der Lamelle *verspätet* herabgesetzt wird, auch wohl, was freilich nicht zu beweisen ist, bei den kurzen, hier in Betracht kommenden Zeiten etwas intensiver und ausgedehnter wird als ohne dies. Deshalb muß sich die Querbewegung nach außen *verstärken*. Gehorsam der Verstärkung dieses Stromes wächst die Evakuierung innen und es wird die Lamelle mit verstärktem Druck nach innen getrieben. Es tritt also eine *Summierung* (Resonanz) ein, die in der Tat, wie Kundt(8) nachgewiesen hat, einen überraschend hohen Grad erreichen kann. Die Summierung findet ihre Grenze, wenn jeder neue Anstoß durch die Dämpfung im Verlauf einer Schwingung absorbiert wird. Nimmt die Querbewegung zu, so wächst auch die Dämpfung, sowohl weil immer größere Molekelmengen sich an der Querbewegung beteiligen, als auch, weil die Bewegung sich nach der Lamellenwurzel hin ausbreitet, wo die Geschwindigkeiten größer sind. Die Dämpfung muß *rascher* wachsen als der Anstoß, weil die Summierung ein Ende findet. Meine Fig. 10 in (3) zeigt, daß dicht an der Lamellenwurzel die Geschwindigkeiten *nicht besonders rasch* wachsen. Es werden aber die Moleküle der Wurzel immer stärker in das Vakuum vordringen, also das Anwachsen des Anstoßes immer mehr beeinträchtigen und so das Gleichgewicht mit der Dämpfung herstellen. Wie die Fig. 1 zeigt, findet sich dicht unter der Schneide ein Raum, in den die Flamme nicht eindringt, hier weist meine Kanüle eine *Luftverdichtung* nach. Eine Rückstauung kommt nicht in Frage, weil die Flamme die Schneide nicht berührt. Es scheint sich nur um einen wechselnd vorn und hinten dicht an der Schneide absteigenden Luftstrom handeln zu können. Dieser Strom dürfte

der tertiäre Luftzug sein, der auf die Umbiegungsstelle der Ortholamelle, also auf die Wurzel der quer gehenden Lamelle von oben her herabstoßen muß. Daß solche Strömung das Verkohlen der Schneide verhindern kann, ist verständlich, im übrigen erfordert das Geschehen an der Schneide noch eine eingehendere Untersuchung.

Bei gedackten Pfeifen kommen die Tonstöße hauptsächlich aus dem Munde, bei offenen Pfeifen müssen diese Stöße mit den stärkeren aus deren Endöffnung *interferieren*. Da aber bei einer Pfeifenlänge gleich r der Mundton sich schon, ehe er die Endöffnung erreicht, auf eine Luftmasse von $\frac{4}{3}r^3\pi$ ausgedehnt hat, kann die Interferenz nicht bedeutend sein.

Die Wirkungen der Dimensionen mögen auf Grund meiner Erklärung für einige Eigentümlichkeiten der Pfeifen dargelegt werden. Wenn die Pfeife gedeckt wird, muß die Lamelle auf die *doppelte* Luftmasse einwirken, sie braucht also dazu bei den doppelt so langen inneren Wegen die doppelte Zeit und vermehrte lebendige Kraft. Kann sie dieser Anforderung nicht mehr genügen, so teilt sich die Pfeife in eine offene und eine gedackte Pfeife und gibt den zweiten Oberton, dessen lebendige Kraft im Vergleich zum früheren Ton gemindert sein wird; bei offenen Pfeifen entsteht also der erste Oberton bei zu schwacher Primärkraft. Daher entsteht auch beim Anblasen wegen der anfänglich noch schwach entwickelten Querbewegung *zuerst der Oberton*, wie bei tiefen Pfeifen sehr deutlich gehört wird. Wenn man die quer gehenden Massen *vermindert*, sei es, daß man — bei tiefen Pfeifen — von unten her, oder besser, daß man von oben her, etwa durch ein an der Schneide vorgeschobenes Kartonpapier, in die Masse einschneidet, so erhält man, wie es sein muß, den ersten Oberton, und selbst bei vorsichtigem Verfahren den zweiten Oberton. Daß bei *engen* Pfeifen nur schwer der Grundton erhalten wird, beruht auf der Enge namentlich am Boden der Pfeife. Die Ausfüllung des Vakuums geschieht zu leicht und rasch, wenn die Querbewegung auf einen größeren Teil der Lamelle übergreift. Die Dämpfung überwiegt dann gegen die Wirkung des Anstoßes und die Querbewegung schwingt ab. *Ehe die Ruhestellung erreicht wird*, tritt ein Stadium ein, das der Evakuierung beim Oberton entspricht. In diesem Stadium ist die

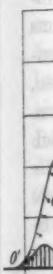
Verzögerung bei Ausfüllung des Vakuums *relativ* zur Schwingungsdauer des Obertones *doppelt so groß* geworden, und jetzt kann sich der Oberton halten. Ähnlich liegt die Sache überhaupt beim Überblasen, nur daß in diesem Fall die Verstärkung der Dämpfung klarer hervortritt. Das Charakteristische der Labialpfeifen ist ja, daß eine *bestimmte Tonhöhe fast unverändert* bestehen bleibt, wenn die Stärke des Anblasens in weiten Grenzen wechselt. Wenn die Geschwindigkeit in der Lamelle vermehrt wird, werden die eingetriebenen Luftballen größer werden müssen, die Querbewegung und der Ton wird intensiver; aber die *Geschwindigkeit der Zirkulation* steigt dabei nicht nennenswert, sonst müßte die Tonhöhe sich stärker verändern, als es geschieht. Ich erkläre mir die geringe Einwirkung einer Geschwindigkeitsänderung in der Lamelle auf die Zirkulationsgeschwindigkeit daraus, daß die Lamelle weniger nach oben als nach hinten hin in die Pfeife bläst, sie daher den absteigenden Strom fast ebenso verzögert, wie sie den aufsteigenden beschleunigt. Außerdem wird durch die Verdickung der auf und ab steigenden Luftballen sowie durch die Vermehrung der Tonintensität ein Teil der lebendigen Kraft, die die Lamelle *mehr* erlangte, aufgezehrt. Die Geschwindigkeit der *Zirkulation* kann man künstlich ändern. Wenn man bei Pfeifen über 800 v. d. ein Brettchen von unten her an dem Mund in die Höhe schiebt, ändert sich die Geschwindigkeit des *aufsteigenden* Stromes; wenn die Flamme, wie in Fig. 1, tief in den Pfeifenraum hineinschlägt, vermindert sie die Geschwindigkeit des *absteigenden* Stromes. In beiden Fällen *sinkt* die Tonhöhe, ehe der Ton ganz erlischt. Bläst man mit einem im Winkel gebogenen 5 mm weiten Rohr an der Vorderwand Luft in den aufsteigenden Strom, so ertönt neben dem Grundton der Oberton, bei stärkerem Blasen letzterer allein, endlich erlischt der Ton. Blasen an der Hinterwand löscht den Ton aus, es entstehen vorher hohe Obertöne, aber die zu erwartende Erniedrigung des Tones tritt nicht ein. Die Pfeifen sind für Untertöne nicht eingerichtet. Es ist noch zu fragen, welcher Mechanismus, welches Pumpwerk die Geschwindigkeit der Massenbewegung bewirke? Die Zirkulationsbewegung wird wohl eine *stoßweise* sein. In Pfeife II, Fig. 2 stehen sich stärkster negativer Druck in

der Knotenebene und stärkster Einstrom am Munde gegenüber. Dies führt zu einer Beschleunigung des aufsteigenden Stromes. Diese Bewegung muß sich in den folgenden Stadien allmählich vermindern, und im Stadium VI stehen sich negativer Druck am Munde und stärkster positiver Druck in der Knotenebene gegenüber. Der aufsteigende Strom wird behindert, der absteigende beschleunigt. Es regelt also die Verdichtung und Verdünnung in und an der Knotenebene die Massenbewegung in der Pfeife. Die Amplituden in der Knotenebene und deren Einfluß auf die Massenbewegung wachsen zwar mit der Vergrößerung der Querbewegung der Lamelle, aber die *Periode* dieser Beeinflussung hängt *lediglich* von der *Schallgeschwindigkeit* in dem unteren Abschnitt der Pfeife ab. Daher hat eine Veränderung der Spaltbreite, die auf Schneidentöne sehr großen Einfluß hat, bei Labialpfeifen geringe Wirkung. Die große Wirkung, die die Nachgiebigkeit der Wände auf die Tonhöhe hat, beruht wohl darauf, daß der Einfluß der Knotenebene auf die Zirkulation bei unpassender Elastizität der Wände stark verändert werden muß.

Ich hatte (4) p. 839 Wachsmuth gegenüber betont, daß Behinderung der Sekundärströme den Pfeifenton auslösche, daher diese denn doch nicht ganz ignoriert werden könnten. Wachsmuth (2) findet nun, daß dabei der Ton, wenn man durch Verschiebung der Schneide der Veränderung der Sekundärströme Rechnung trage, wieder entstehe. Daraus schließt er, daß diese Strömungen ganz nebensächlich seien. Ich schließe umgekehrt, daß sie *Bedingung* des Tönens sind. Wachsmuth (l. c. p. 81) rechnet aus, daß sich die eingetriebene Luftmasse während einer halben Schwingung in einer 66 cm langen Pfeife höchstens um 4 cm verschieben könne, meine Ansicht daher nicht richtig sein könne. Ich verstehe den Einwand nicht, oder es muß von Wachsmuth vergessen sein, daß selbst ein langsamer *Luftstoß* sich mit Schallgeschwindigkeit fortpflanzt. Wenn man eine Kerzenflamme beobachtet und die Tür des Zimmers öffnen läßt, so sieht man, daß die Flamme *momentan* einknickt.

Der Beginn der Schwingungen.

Da gewöhnlich nicht dargestellt wird, wie durch Luftstrom getriebene elastische Massen zu schwingen *beginnen*, ich



wenigstens darüber nichts gefunden habe, so habe ich mir empirisch für möglichst einfache Fälle die folgenden Formeln aufgestellt und danach die Kurven Fig. 3 gezeichnet.

$$Y = a \cdot 10^{-\left(d \lg^2 \left(\frac{x}{2} + e\right)\right)} \cos f \left(\frac{x}{2} + 180^\circ\right) + v_0 \cdot 10^{-(l \operatorname{arc} x)} \sin (x + 90^\circ),$$

$$Y = g \cos h^2 \left(\frac{x}{2} + 343^\circ\right) + z \cdot 10^{-(l \operatorname{arc} x)} \sin (x + 90^\circ).$$

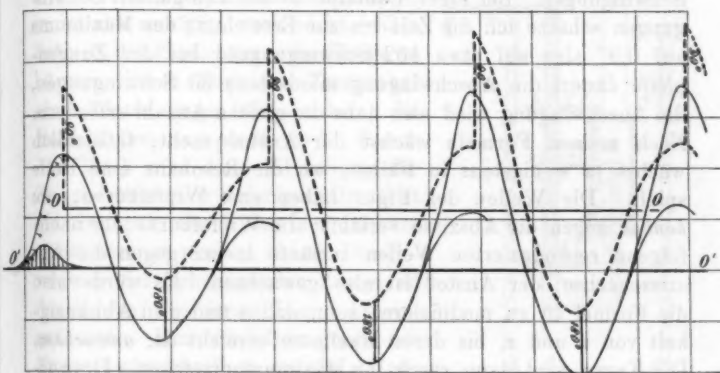


Fig. 3.

Damit die beiden ersten Glieder gleiche Stoßkraft, nämlich 23 Einheiten geben, ist für die Figur $a = 92$, $d = 0,003721$, $e = 85,5^\circ$, $f = 10000$, $v_0 = 23$, $l = 0,0704$, $g = 7,88$, $h^2 = 30$, $z = 21,7$ gerechnet. z wächst schon am Ende der ersten Schwingung, v nimmt in jeder neuen Schwingung bei 90° einen höheren Wert an. x beginnt mit Null und $\operatorname{arc} x$ wächst immer nur bis 2π . Dem Fall einer Summierung des Anstoßes und der Dämpfung ist keine Rechnung getragen. In dem Fall, daß der Anstoß durch die Dämpfung vollständig aufgezehrt wird, gilt für ihn die folgende Formel, die mir Hr. Dr. Strömgren freundlichst mitgeteilt hat:

$$y = \pm b \mp \frac{2b}{\pi} \{\sin x + \frac{1}{2} \sin 2x + \frac{1}{3} \sin 3x + \dots\}.$$

Die Größen des Anstoßes und der Dämpfung mußten für die vorstehenden Kurven den angegebenen Zahlenwerten ent-

sprechend, *übertrieben hoch* genommen werden. Die Amplituden nähern sich asymptotisch dem Maximum $v = 23; 31,3; 34,36; 35,39; 35,78; 35,9$ und für z bei $x = 0$ von $21,7$ auf $30,7; 33,9; 35$. In letzterem Fall wird das Maximum gleich 36 nicht erreicht, weil, wie im Beginn der Kurve angedeutet, die Feder *während* des Anstoßes immer wieder um eine gewisse Größe zur Ruhelage zurückschwingen kann. In Wirklichkeit erfordert die Erreichung des Maximums eine größere Anzahl Schwingungen. Bei einer Labialpfeife von 128 ganzen Schwingungen schätze ich die Zeit bis zur Erreichung des Maximums auf $0,9''$ also auf etwa 102 Schwingungen; bei der Zungenpfeife dauert die Abschwung mindestens 30 Schwingungen, die Anschwingung wird also nahe die gleiche Anzahl erfordern. Nach meinen Formeln wächst der Anstoß nicht, tatsächlich wächst er wenigstens in Fällen, wo die Resonanz eine Rolle spielt. Die Wellen der Figur haben eine Wipfelkurve, die *konkav* gegen die Abszisse verläuft; die Wipfelkurve der nachfolgend reproduzierten Wellen verläuft *konvex* gegen die Abszissenachse; der Anstoß ist also gewachsen. Es würde also die Formel so zu modifizieren sein, daß a und g in Abhängigkeit von v und z , bis deren Maximum erreicht ist, *anwachsen*. Die Kurve wird dann rasch ihr Maximum erreichen. Die vorstehenden Kurven habe ich namentlich deshalb gezeichnet und sehr genau konstruiert, um zu zeigen, wie gering selbst in einem übertriebenen Fall die Höhe des Anstoßes wird, wenn er sich über einen Teil der Schwingung erstreckt. Nimmt man ihn durch Einsetzung eines ungeraden Exponenten f doppelt, so wird seine Höhe noch viel geringer. Ein momentaner Anstoß wird (aufschlagende Zungenpfeife?), wie die obere Kurve erkennen läßt, mehr und höhere Obertöne geben, als ein lange dauernder Anstoß.

Der Anstoß bei durchschlagender Zungenpfeife.

Für physiologische Zwecke habe ich mir *stimmbare* durchschlagende Zungenpfeifen eingerichtet. Dabei wurde ich darauf aufmerksam, daß die Feder (Zunge) etwas den Schlitz *freilassen* muß; liegt sie in dem Schlitz, so bringt der Luftstrom sie nicht zum Schwingen. Wenn die Feder bei offenem Spalt sehr kurz gemacht wird, kommt sie zum Schwingen, wenn sie

in umgekehrter Richtung angeblasen wird. Ich gehe hier nur auf den Fall des gewöhnlichen Anblasens ein. Diese abstimmbaren Pfeifen können ihre Tonhöhe ohne die Hilfe eines Resonanzrohres fast um eine Oktave variieren.

Die Pfeife im Längsdurchschnitt (Fig. 4), dreifach verkleinert, *K* die sogenannte Kanile durch die Zunge *F* verschlossen, *L* Lippe der Kanile (in dem Lehrbuch der Physik von J. Müller 1868 fehlt in Fig. 504 der Raum unter der Lippe, er ist also unnötig, wenn nicht schädlich), *S* die Einrichtung, die Zunge zu kürzen; innen liegt die Zunge auf einer Platte, gegen die sie durch die Rolle *R* fest angepreßt wird. Durch den Trieb wird diese Klemmung der Zunge höher oder tiefer gestellt. *B* ist ein Stempel, durch den der Pfeifenraum verengt werden kann. Die Bewegung der schwingenden Zunge ist durch die Positionen I und II angedeutet. Um die Bewegung der Zunge aufzuschreiben, wurde sie mit einer Schreibfeder armiert, die auf der in der Zeichnung angedeuteten Trommel schrieb. Dafür ist die Triebstange etwas anders eingerichtet worden, die Einrichtung zur Abstimmung wurde fortgelassen und die Trommel, die durch einen Faden, der nach außen ging, gedreht wurde, lief auf einer Schraube. Diese Einrichtung ist so einfach, daß ich ihre Details glaubte fortlassen zu können. Neben der gezeichneten Schreibfeder, die sehr zart sein muß, befindet sich, auf der Kanile selbst befestigt, noch eine zweite Feder, die so eingestellt worden ist, daß sie fast genau die *Ruhelage* der Zunge, *nicht aber die Mittellage der schwingenden Zunge*, aufzeichnet. Hr. Prof. Fr. Klein hat die

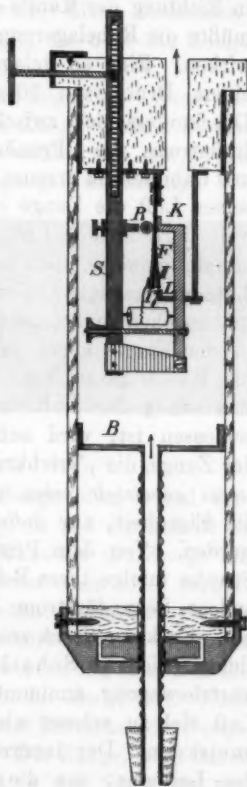


Fig. 4.

große Freundlichkeit gehabt, mir die Kurven aufzuschreiben. Er hat gefunden, daß man sie ganz wohl auf Glanzpapier anfertigen kann. Die Schreibfeder vergrößert die Bewegung auf etwa das Doppelte.

Ehe die Versuche begannen, hatte ich mir die Frage nach dem *Anstoß* theoretisch entwickelt. Um einen Anstoß in Richtung der Kanile *kann es sich nicht handeln*¹⁾, denn dann müßte die Ruhelagerung der Zunge im Spalt besonders günstig wirken. Eine so gelagerte Zunge bringe ich noch nicht mit einem Druck von 70 mm Hg zum Schwingen. Durch den Druckunterschied zwischen Pfeifenraum und Kanile wird ein Luftstrom, die „Primärkraft“, in dem Spalt zwischen Zunge und Labiumrand erzeugt. Dieser Strom kann durch die Pressung seiner Luft die Zunge *nicht* nach außen (Pfeifenraum) treiben, weil dort in der Luft die gleiche Pressung herrscht. Man könnte glauben, daß das durch den Primärstrom unter dem Labium erzeugte Vakuum die Zunge tiefer in die Kanile hineinziehen müßte, aber gleichzeitig wirkt der akustische Stoß in der Kanile gegen diese Zungenbewegung und kompensiert die Wirkung des Vakuums mehr oder weniger. Durch die Anstauung der Luft im Pfeifenraum während der Spalt geschlossen ist, wird außerdem die elastische Rückschwingung der Zunge, die „Triebkraft“, ungünstig beeinflusst. *Der Primärstrom entwickelt neben sich die Sekundärströme.* Diese haben die Eigenheit, nur *indirekt durch Druckdifferenz* beeinflusst zu werden. Von dem Primärstrom abgeschält, müssen sie eine Strecke infolge ihres Beharrungsvermögens weiter laufen. Der äußere Sekundärstrom läuft an der Außenfläche der Zunge hin. Er kann *durch sein Vakuum* die Zunge kaum nach außen ziehen (wie van Schaik p. 338 solche Wirkung für die Einwärtsbewegung annimmt), weil die Zunge im Verhältnis zur Luft viel zu schwer wiegt. Ich halte also diesen Strom für unwirksam. Der innere Sekundärstrom stößt auf die Fläche des Labiums, das die Praktiker bei den durchschlagenden Zungen so viel anders bauen, als bei aufschlagenden Zungen. Von hier *reflektiert* dieser Strom, entsprechend dem Pfeil bei I,

1) von Schaik (1a) hat sich durch den anfänglichen akustischen Stoß täuschen lassen.

gegen den Primärstrom, treibt diesen gegen die innere Zungenfläche oder geht durch diesen hindurch gegen diese Fläche. Er setzt ein kurz nach Eröffnung des Spaltes und hört bald auf, wenn die negative Amplitude erreicht ist, weil dann die Druckdifferenz zwischen Kanile und Pfeifenraum auf ein Minimum gesunken ist und der Primärstrom sistiert. Jetzt fliegt die Zunge *unbehindert* wieder der Kanile zu. Einen Zusammenhang des Anstoßes mit der Biegungswelle, die über die Zunge hinläuft, habe ich nicht erkennen können.

Die Schrift der Zunge dokumentiert folgendes. Wenn der Luftdruck etwas zu hoch ist, wird die Zunge einfach in den Spalt gedrückt und bleibt hier ruhig stehen, bis der Druck aufhört, wo sie mit 30 bis 40 Schwingungen abschwingt.



Fig. 5.

Fig. 5 zeigt die Bewegung der Zunge etwa 4 mal vergrößert. Der Pfeil zeigt die Richtung, in der die Schrift zu lesen ist. Die gerade Linie zeigt die Ruhelage der Zunge an. Die Figur zeigt zwei Anfänge, den einen oben ohne vorhergehende Schwingungen, den zweiten unten, beginnend *ehe* die vorhergehende Schwingung ganz aufgehört hatte. Weil das Papier von der Trommel abgeschnitten worden ist, setzt sich die oben aufhörende Reihe kontinuierlich unten wieder fort. Nach *oben* liegt die Kanile, dorthin treibt also der Luftdruck die Zunge.

Der Druck war beinahe zu stark. Die Zunge, wohl durch den akustischen Stoß getrieben, dringt in den Spalt ein und macht dann eine Unterschwingung, die bei solchen Federn, wie man z. B. bei dem Hippischen Chronographen oft bemerkt, leicht eintritt. Die Abschwingungen setzen sich lange Zeit, fast unmerklich werdend, fort, bis endlich, am Ende der zweiten Linie die richtige Schwingung beginnt. In dem zweiten An-

fang ist die Unterschwingung kaum merklich, es tritt scheinbar sofort die richtige Tonschwingung ein. *Der Anstoß ist in beiden Fällen kaum sichtbar.* Es ist aber deutlich, daß die Zunge mehr und mehr an die Linie der Ruhelage herangedrängt wird und daß die Schwingung erst stark wird, wenn eine gewisse Annäherung an diese Lage, womit das Freiwerden des Spaltes verknüpft ist, erreicht worden ist. Die Zunge machte 144 v. d., ihre Unterfläche stand nur 0,16 mm vom oberen Rand des Spaltes ab, *sie wurde bei dem ersten Anstoß in den Spalt hineingedrückt* und kommt erst zum Schwingen, wenn der Zutritt zur Kanile eben frei geworden ist. Da das Labium 1,5 mm dick ist, schlug die Zunge niemals „durch“; das darf sie auch nicht, weil sonst während einer Schwingung zwei Luftstöße in die Kanile eindringen würden.



Fig. 6.

Die Fig. 6 zeigt das Anschwingen in ganz ähnlicher Weise wie Fig. 5, nur geschieht hier das Abschwingen langsamer und man sieht deutlicher, wie die Zunge mehr und mehr nach der Ruhelage hin geht. Ich gebe diese zweite Abbildung, um zu zeigen, daß es sich nicht etwa um Singularitäten handle. *Die Anfangsschwingungen sind elastische Nachschwingungen der Feder.* Daß die Zunge sich allmählich aus dem Kanilenmund heraushebt, beruht wahrscheinlich darauf, daß neben der Zunge noch ein starker Luftstrom in die Kanile eintreten kann. Deshalb gleicht sich der anfänglich starke Druckunterschied zwischen Pfeife und Kanile mehr und mehr aus; bei ruhig stehender Zunge langsam, da ja auch der Pfeifenraum nicht *sofort* mit dem Druck entsprechender Luftmenge gefüllt ist, um so weniger, weil der Luftabfluß diese Füllung erschwert. Ist die Zunge noch im Abschwingen in ihrer Ruhelage begriffen, so kommt der Ausgleich rasch, bei meiner Pfeife in etwa 0,07" zustande, so daß die Zunge in Mittellage einen Spalt von etwa 0,1 mm

frei gibt. Bei etwas *vermindertem* Druck und mit vorangehenden Abschwüngen gestalten sich die Anfänge charakteristisch, wie es die nachfolgenden Kurven zeigen.

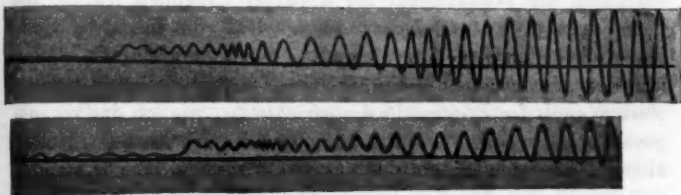


Fig. 7. Von links nach rechts zu lesen.

In beiden 8 mal vergrößerten Anfängen (Fig. 7) zeigt sich in der neunten und zehnten Schwingung die Wirkung des Anstoßes sehr deutlich unter, wie es scheint, einer kurz dauernden Tonerhöhung. Man sieht in diesen Schwingungen deutlich einen Anstoß in Richtung nach der Ruhelage hin erfolgen, und erst von diesen Schwingungen an beginnen sich die Amplituden nennenswert zu verstärken. Vielleicht wird nun auch in dem zweiten Anfang (Fig. 5) erkannt werden können, was wenigstens in der Vorlage für die Autographie deutlich war, *daß in der zehnten Schwingung der Anstoß einsetzt*. Dagegen ist dies bei den beiden anderen Einsätzen ganz sicher nicht der Fall. Es ist aber auch nicht notwendig, daß der Anstoß ganz plötzlich einsetzt, nur dürfte er, wenn entstanden, rasch stark werden.



Fig. 8. Von links nach rechts zu lesen.

An den 8 mal vergrößerten Tonanfang (Fig. 8) habe ich von der zehnten Schwingung aus bis zu den Wellengipfeln der achtzehnten Welle gerade Linien gezogen. Man sieht,

daß alle nach der Kanile gerichteten Gipfel tangiert werden, während die negativen Wellengipfel in einer nach der Abszisse *konvex* gekrümmten Kurve liegen. Gleichfalls in solchen Kurven verlaufen die Wellengipfel der darunter liegenden Kurve, die den Vorgang des *Abklingens* zeigt. Daß die negative Seite der wachsenden Gipfelkurve eine Beschleunigung enthält, scheint mir der *deutliche und definitive Beweis dafür zu sein, daß der Anstoß nach der Pfeifenseite hin gerichtet ist*, wie ich das vorausgesehen habe. Ob die Entstehungsursache des Anstoßes richtig abgeleitet worden ist, muß dahingestellt bleiben. Ein Resonator auf der Pfeife, der den Klang stark änderte, beeinflusste die *Form* der Bewegung der Zunge *nicht*. van Schaik hat die Richtung des Stromes in der Kanile vibroskopisch festgestellt und kommt zu der Ansicht, daß der Anstoß nach der Kanile zu erfolge. Da er die freistehende Zunge mit *konstant fließender* Luftlamelle anbläst, sind die obwaltenden Bedingungen gegen das Schwingen in der Pfeife so erheblich verändert, daß hier das Problem, weshalb eine senkrecht gegen einen Spalt stehende elastische Lamelle schwingt, in Angriff genommen zu sein scheint.

Der Anstoß bei den Schneidenklängen.

Wachsmuth (2) verteidigt gegen mich seine Ansicht, daß die Lamelle bei Schneidenklängen so penduliere, wie in dem

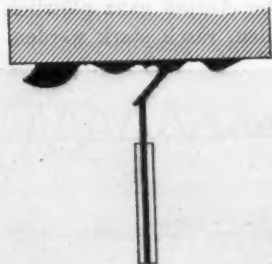


Fig. 9. In der Arbeit (2) von Wachsmuth Fig. 3.

Mund der Labialpfeife. Er glaubt auch immer noch die Luftlamelle einer elastischen Lamelle gleich setzen zu können, obgleich es klar ist, daß ein aus seiner Bahn gestoßenes Luftmolekel *niemals mehr* in die alte Bahn zurückkehren kann, während die Molekel einer elastischen Lamelle immer zurückstreben. Zur Erhärtung seiner Ansicht gibt Wachsmuth die nebenstehende, hier kopierte, Figur einer tönenden, gegen eine Planfläche getrie-

benen Lamelle, oder richtiger gesagt, die Figur einer in solchem Fall gewonnenen Schlierenphotographie.

Zu Fig. 9 ist zu sagen: 1. Weil freiströmende Luft einen

solchen Weg, wie er hier gezeichnet ist, *nicht strömen kann, müssen* die Schlierenphotographien täuschen. 2. Die Behauptung, daß die Lamelle penduliere, wird durch vorstehende Figur widerlegt. Die Wellenberge rechts und links sind um eine ganze Wellenlänge voneinander entfernt; wenn die Lamelle pendulierte, *müßten sie um eine halbe Wellenlänge voneinander entfernt sein.* 3. Wenn Wachsmuths Schüler M. Weerth (10) die Wellen auf den Seiten des Keiles so um halbe Wellenlängen verschoben vor sich gehabt hat, wie er das zeichnet, *so kann er dabei keinen Ton gehört haben*, denn es müßte eine absolute Interferenz die akustische Wirkung der Stöße vernichtet haben. 4. Habe ich schon in meiner ersten Arbeit (3) in Fig. 7 unwiderleglich und unwiderlegt nachgewiesen, daß die Lamelle unter der Schneide *nicht penduliert*. Dem füge ich hinzu: wenn die Karte, die in Fig. 1 auf der Schneide der Labialpfeife liegt und dort *nicht verbrennt*, unter gleicher Bedingung auf den Keil des Schneidentonapparates gelegt wird, *so verkohlt sie nach kurzer Zeit* und ebenso ein Holzkeil, nicht etwa weil die Flamme gegen den Keil schlägt, sondern infolge von Wärmeleitung.

Wenn ich am Schneidentonapparat die Schneide eines Halbkeiles durch ein 0,02 mm dickes Papier etwas verlängere, so treten je nach der Verlängerung folgende zwei Fälle ein. 1. Das in der Mitte der Luftlamelle liegende Papier gerät in Schwingungen. In diesem Falle *verschwindet sofort der Schneidenton*. 2. Das Papier steht ohne zu schwingen im Luftstrom. In diesem Falle *kann die Luftlamelle nicht pendulieren*, aber *trotzdem entsteht jetzt ein lauter Schneidenton*. Bei diesen Versuchen zeigt sich also das *Gegenteil* von dem, was sich zeigen *müßte*, wenn die Annahme von Wachsmuth: die Schneidentöne würden durch Pendulieren der Luftlamelle erzeugt, richtig wäre!

Beiläufig sei bemerkt, daß eine Kerzenflamme neben der Schneide oder hoch über der Schneide gehalten, selbsttönend wird. Sie tönt aber auch, wenn man sie etwas hoch an die *freifließende* Lamelle hält. Es ist das erstemal, daß es mir geglückt ist, eine Kerzenflamme zum Tönen zu bringen. Die Erklärung des Geschehens dürfte ähnlich zu geben sein, wie die Erklärung der tönenden Flammen in ((4), Fig. 5).

Um den *Anstoß* bei Schneidenklängen nachzuweisen, muß ich auf das Verhalten der Transversallamelle kurz zurückkommen. Für ihre Entstehung habe ich in (4) die Reflexion der Luftstrahlen an dem Keil in Anspruch genommen. Dabei muß, wie mir scheint, die wellenförmige Massenbewegung der Lamelle in nachfolgender, schematisch dargestellter Weise entstehen. Klar ist, daß ein Keil den Luftstrom seitwärts treibt. Diese Wirkung ist nicht erheblich. Ein Halbkeil von 70° gab 1095 Schwingungen, während ein Keil von 10° unter ganz gleichen Bedingungen 1144 Schwingungen gab, der Ton also nur um 4,4 % erhöht wurde. Nachgewiesen habe ich (4 und 11), daß an einer Stelle dicht über der Schneide eine stehende Welle gebildet wird, von der aus wohl der akustische Stoß für die Molekularschwingungen in die Umgebung gehen muß. Nachgewiesen habe ich, daß *Massenwellen* weiter nach oben im Luftstrom fortlaufen. Nachgewiesen ist, daß eine transvers gehende Lamelle in dem Luftstrom entsteht und vibriert. Wachsmuth scheint zwar die Transversallamelle zu leugnen, aber seine Fig. 9 wiedergegebene Fig. 3 zeigt deutlich, daß die Ortholamelle auf eine Transversallamelle stößt. Eine überstumpfe Fläche gibt übrigens viel besser Schneidentöne als eine Planfläche, hier geht die *T*-Lamelle schräg abwärts; (das schadet dem Namen wohl nichts, während diese Art von Lamellentönen etwa als Wandtöne bezeichnet werden müßten). Sicher ist endlich nach meinen Versuchen mit Gasflammen, daß solche *T*-Lamellen von Gasteilchen mehr oder weniger schräg *durchflogen* werden können. Hypothese ist, daß die Luftmolekel von der Keilwand reflektiert werden. Findet, das ist hier die Frage, an der Keilwand eine Anstauung oder eine Luftverdünnung statt? Ich werde nachweisen, daß sich ganz unten an der Schneide eine Luftverdichtung findet, weiter oben am Keil eine Luftverdünnung, daß also eine *Reflexion* der Luftmoleküle eintritt.

Trotz alledem kann ich das nachfolgende Schema nur mit allem Vorbehalt geben. Es soll einmal in einfachster Weise meine Ansichten über das Geschehen in der tönenden Lamelle darlegen und es soll zweitens für die Forschung den Anhalt zu der klaren Fragestellung geben: ist es so und was ist in dieser Darstellung fehlerhaft?

In Fig. 10 sind bei *P* die Strahlen der *O*-Lamelle mit außerordentlicher Abschwächung ihrer Geschwindigkeitsdifferenzen angedeutet. Bei *Q* die Strahlen des Sekundärstromes. Die Linien I bis V bedeuten Durchschnitte durch Elementarebenen der *T*-Lamelle. Bei *O* sind durch die weißen Räume die Orte und die Ausdehnungen des negativen Druckes angedeutet.

Die Zeichnung hat einen doppelten Sinn. Einmal soll man sich vorstellen, daß die *T*-Lamelle I an der Schneide des Keiles liege und hier sukzessive in die Formen II, III, IV, endlich wieder in I oder V übergehe. Das würde die Entstehungsgeschichte der stehenden Welle sein. Zweitens stellt die Figur dar, wie die einzelnen Stadien der *T*-Lamelle nach oben fortfließen und dadurch die in (4), Fig. 8 dargestellte wellenförmige Massenbewegung erzeugen. Dabei ist zu beachten, daß die durchstrichenen Teile der *T*-Lamellen in Fig. 10 sich wohl nicht

unverändert werden erhalten können. Als Triebkraft für das Fließen der *T*-Lamellen ist die fortwährende Neubildung der Lamellen unter ihnen und der Umstand, daß ein Teil des Gases durch sie hindurchfließt, zu bezeichnen. Die Konstruktion der ersten und fünften Welle ist folgendermaßen ausgeführt. Der erste Strahl wird an dem Keil reflektiert. Er wird daher von dem zweiten Strahl getroffen. Ich denke mir das Resultat ähnlich, wie wenn zwei in solcher Richtung und mit entsprechenden Geschwindigkeiten laufende Billardkugeln sich treffen. Das Molekül des zweiten Strahles wird in dem halben Winkel der Diagonale der Kräfte quer abgelenkt, das Molekül des ersten Strahles geht nach oben weiter. Das Molekül des dritten Strahles trifft das des zweiten, und wird wiederum quer abgelenkt. So habe ich weiter konstruiert und komme zu der Form der *T*-Lamelle I und V. In Ermangelung der im Falle des Keiles nicht zu beschaffenden Zahlen ist die

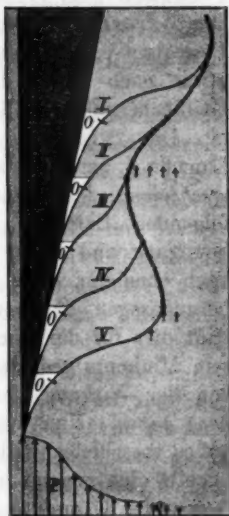


Fig. 10.

Konstruktion höchst willkürlich, aber sie führt doch zu einem Bilde, das der nach einer Photographie gezeichneten *T*-Lamelle Fig. 5 in (4) recht ähnlich ist. Der letzte Teil der *T*-Lamelle ist jedenfalls richtig gezeichnet, weil hier die Bewegung parallel mit der Keilfläche oder, zufolge jener Figur, etwas nach außen davon, also etwas divergierend von der Keilfläche gehen muß.

Die *T*-Lamelle II nimmt einen anderen Gang. Die Lamelle I hat ein starkes Vakuum entwickelt, das als *Folgeerscheinung* nicht mehr auf sie selbst, wohl aber auf die nachfolgenden Lamellen Einfluß übt. Es verzögert die Querbewegung und daher gehen die Diagonalen des Stoßes mehr nach oben hin. Die Lamelle wird dichter an das Vakuum *O* herangezogen, dieses wird verringert. In noch höherem Grade trifft dies für die Lamelle III ein, wo das Vakuum nahe auf sein Minimum reduziert wird. Dadurch wird die Lamelle IV von der Wirkung des Vakuums frei und *geht wieder weiter nach außen*. Nun lasse ich die Lamelle V noch weiter nach außen vorschießen und erhalte so an der Peripherie der Primärlamelle eine genane Sinussoide, die freilich in der Natur, schon wegen der Dämpfung, nie verwirklicht werden kann. In der Tat zeigen meine photographischen, leider sehr schlecht reproduzierten Wellenfiguren Fig. 2 in (11) recht komplizierte Wellen. Die logische Motivierung der Zeichnung liegt in folgendem Verhalten. Es häufen sich unter der Lamelle I die Molekel des äußeren Sekundärstromes infolge ihres Beharrungsvermögens an und erzeugen einen *Druck*. Ihre Bewegung wird *freigegeben*, sobald die Lamellenform II und III entsteht. Nach den Flammenbildern Fig. 7 in (3) und Fig. 1 in (11) zieht sich sogar der Gipfel der negativen Welle (Vorsprung der Flamme) *in die Primärlamelle selbst hinein*, wenn meine p. 787 motivierte Annahme, daß die Flamme in diesem Abstand von dem Spalt bis zur Primärlamelle vordringt, richtig sein sollte. Es werden jedenfalls eine Menge von Stromstrahlen durch die negative Welle *freigegeben*, wie es das Schema andeutet. Die Lamellen IV und V können sich daher frei entfalten, also sich so formen, wie die Zeichnung es ergibt.

Wir haben also in der *T*-Lamelle den *Trieb*; in dem Vakuum an der Schneide und in der äußeren Sekundärlamelle

den Anstoß. Bei sehr breiter Lamelle oder bei ungünstigen Geschwindigkeits- und Druckabstufungen in ihr kommt kein Ton zustande. Es treten Geräusche, aber immerhin tritt keine Ruhelage ein. Die Frage, wie Anstoß und Antrieb beschaffen sein müssen, um regelmäßige Schwingungen zu bewirken, harrt noch der Erledigung.

Es bleibt noch übrig, das Vakuum an der Keilfläche nachzuweisen. Daß sich auf der Innenseite der tönenden Lamelle eine Luftverdünnung entwickelt, ergibt schon meine Fig. 6 in (3), die zeigt, wie ein *Wasserwall* unter der Lamelle entsteht. Wenn in einem Keil eine Grube eingesenkt und mit Wasser gefüllt wird, sieht man den Tropfen bei Tonentwicklung sich heben und kann sogar auf dem Tropfen eine äußerst durchsichtige, offenbar schwingende Kappe erkennen. Diese Erscheinungen entwickeln sich aber erst 3—4 mm über der Schneide und hängen wahrscheinlich damit zusammen, daß sich die Welle, die zunächst ganz an der freien Seite der Lamelle liegt, erst allmählich durch deren Dicke hindurch fortsetzt. Mit einer langen Kanüle, die genau senkrecht gegen die Keilfläche gerichtet war, die aber, wegen mangelhafter Einrichtung meines Apparates, nur senkrecht gegen die *Hinterfläche* des Halbkeiles der Keilfläche genähert werden konnte, habe ich die Dichtenverhältnisse in der tönenden Lamelle in 0,05 mm übereinander liegenden Serien untersucht. Ich gebe hier die abgekürzten Zahlenreihen, die in zweien dieser Durchschnitte gefunden worden sind, in Druckenwerten der liegenden Äthersäule an.

Keil 45°. Druck vor dem Spalt 100 mm H₂O. Spaltweite 0,8 mm.

Tonhöhe 1840 v. d.

Höhe der Schneide 3 mm über dem Spalt.

Kanüle über der Schneide	Entfernung der Kanüle von der Keilfläche in mm					
	sehr dicht	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04
0,2 mm hoch	—	—	+9,18	16,18	21,10	28,52
0,85 „ „	-8,22	-7,52	-6,74	-5,18	-3,74	-2,00

Kanüle über der Schneide	Entfernung der Kanüle von der Keilfläche in mm						
	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11
0,2 mm hoch	29,92	28,58	—	—	—	—	6,00
0,85 „ „	+0,34	2,56	5,10	5,80	3,62	-1,50	—

Kanüle über der Schneide	Entfernung der Kanüle von der Keilfläche in mm						
	0,16	0,21	0,31	0,35	0,51	0,56	0,81
0,2 mm hoch	-1,86	-5,86	-7,74	—	-2,36	+0,28	9,82
0,85 „ „	-13,3	—	—	-18,0	—	—	—

Kanüle über der Schneide	Entfernung der Kanüle von der Keilfläche in mm					
	0,85	0,70	1,10	1,31	1,36	1,56
0,2 mm hoch	—	—	—	1,12	-0,04	-1,82
0,85 „ „	-0,46	+0,40	+2,5	—	—	—

Wie man sieht, ändert sich die Verteilung der Dichte sehr erheblich im Vergleich mit Tab. I, p. 785. Namentlich ist hervorzuheben, daß dicht (0,2 mm) über der Schneide eine starke Verdichtung am Keil liegt, das Maximum liegt übrigens bei 0,15 und 0,1 mm über der Schneide noch dichter an der Keilfläche, ist aber dort nicht größer als 28 mm. Der negative Druck zeigt sich an der Keilfläche erst sicher in Höhe von 0,8 mm über der Schneide; aber da es sich hier nur um den mittleren Druck handelt und da das Druckmaximum sich von etwa 0,2 mm über der Schneide beginnend immer weiter von der Keilfläche entfernt, so wird die Dichteverminderung schon tiefer als 0,8 mm über Schneide vorhanden sein müssen; außerdem stärker sein müssen, als meine Druckmessungen es angeben. Die Einführung der Kanüle in den Strom muß diesen etwas ablenken. In der Tat geben Messungen mit anderen Kanülen andere Werte. Ich habe daher den Halbkeil von der Rückenseite her in V-förmiger Linie so durch bohren lassen, daß meine kleinste Kanüle durch diese Löcher

hindurch eben an die Oberfläche des Keiles herangeschoben werden konnte. Da meine Schlitten nicht schräg genug gestellt werden konnten, wurde die Kanüle mit der Hand gehalten, was die Messungen hat beeinträchtigen müssen. Ich habe folgende Zahlen gefunden:

Kanüle von hinten her an die Keilfläche tretend.

Druck 100 mm Wasser.

Höhe der Kanüle über der Schneide in mm	0,26	0,86	1,34	1,6	2,2	2,5	2,9
Druck in mm	+42,6	-34,1	-12,5	-6,1	-12,7	-12,5	-5,6

Wie genau die Kanüle senkrecht zur Keilfläche und in dieser gestanden hat, kann ich nicht sagen, im ganzen *bestätigen* diese Zahlen den obigen Befund.

Bei einer schaufelförmigen Einlage betrug der Luftdruck dicht an und oberhalb der Schneide (Schneidenabstand vom Spalt 4,35 mm, Wasserdruck vor dem Rohr 70 mm), Mitte des Randes -10,3, dagegen 1 mm von der Seitenfläche entfernt -65 mm; ein relatives Verhalten, das beim Wechsel der Bedingungen bestätigt wurde. Auch beim Keil war das Verhalten zwischen Seite und Mitte der Einlage, deren Schneidenlänge jetzt immer nur $\frac{1}{3}$ der Länge von den 60 mm des Spaltes beträgt, ganz ähnlich. Wenn man mit Streifen Kartonpapiers die Schneide deckt, so ergibt sich, daß der Ton erlischt, wenn man die drei mittleren Millimeter der Schneide deckt, während die Deckung der Randpartien der Schneide wenig Einfluß auf den Ton hat. Stellen, wo fortwährend eine starke positive Welle passiert, können keinen so starken negativen *Mittel-druck* geben, als Stellen, wo die Wellen im Strom geringfügig sind. Da mein Apparat keine Schlittenverschiebung in der dritten Ordinate des Raumes hat, habe ich auf die Verfolgung der Sache verzichtet.

Die biegsamen Lineale zum Ziehen von Linien mit der Feder haben eine breite Stahlplatte oben und in einiger Entfernung unten eine schmalere Platte. Schlägt man mit der breiten Platte voran durch die Luft, so entsteht kein Hiebton, der dagegen mit *auffallend großer Leichtigkeit* entsteht, wenn

die schmale Platte vorangeht. In diesem Fall entsteht nämlich unter der Transversallamelle ein starkes, gut geschütztes Vakuum. Es wird also der Anstoß auf die *T*-Lamelle sehr

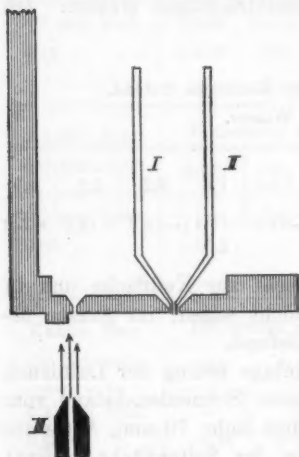


Fig. 11.

kräftig. Die entsprechend geformte Einlage Fig. 11 gibt dementsprechend einen recht guten Schneidenton. Die Einlage Fig. 11 unter II wurde über den Spalt III so eingestellt, daß die Leiste dem Luftstrom aus dem Spalt so gegenüber stand, wie es die Figur zeigt. In der Platte waren dann in V-förmiger Reihe Löcher so eingbohrt, daß die Kanüle I, wie gezeichnet, hineingestellt werden konnte. Die Untersuchung ergab bei 90 mm Wasserdruck vor dem Spaltrohr folgende Druckwerte des liegenden Äthermanometers.

Tonhöhe über 4000 v. d.

Entfernung von Leiste in mm	0,2	0,6	0,9	1,3	1,8	3,5	4	5
Druck in mm	212	132	-56	-48	-48	-35	-42	-32

Entfernung von Leiste in mm	6	7	8	9,5	10,5	11,5	12,5
Druck in mm	-37	-25	-21	-17	-11	-7	-9

Trotz des Andrängens der *O*-Lamelle wird unter der *T*-Lamelle ein recht schroff entstehendes Vakuum entwickelt, das sich im weiteren Verlauf abflacht. Die Unregelmäßigkeiten der Zahlenreihen resultieren aus der Schwierigkeit der Einstellung der Kanüle. Daß durch die Dichteänderung der Anstoß entsteht, ist wohl sicher. Prinzipiell verschieden von der in Fig. 10 gegebenen Schema wird der Vorgang nicht sein.

Resumierend wäre zu sagen, daß die Entstehung des Sekundärstromes und des tertiären Zuges erläutert wird und daß versucht wird, den „Anstoß“ bei Labialpfeifen klar zu legen. Ferner werden Kurven für den Beginn von Tonschwingungen vorgelegt, und es wird der Anfang der Schwingung der Zunge durchschlagender Zungenpfeifen, sowie der dabei wirksame Anstoß an den von der Zunge selbst geschriebenen Kurven demonstriert. Endlich wird das Geschehen und der Anstoß bei Schneidentönen vollständiger, als es bisher möglich war, erläutert.

Literatur.

1) van Schaik, Sur la Production des sons dans les Tuyaux à bouche. Archiv. Neerl. 25. Harlem 1892.

1a) Derselbe, Über die Tonerzeugung in Labialpfeifen. Gekrönte Preisschrift. Rotterdam, van Hengel, 1891.

2) R. Wachsmuth u. A. Kreis, Die Tonerzeugung in Orgelpfeifen. Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 8. Jahrg. Nr. 5. Braunschweig 1906.

3) V. Hensen, Die Triebkraft für die Tonschwingungen. Ann. d. Phys. 2. p. 719. 1900.

4) Derselbe, Die Umwandlung periodischer Massenanhäufungen in akustisch wirksame Bewegungen. Ebenda 16. p. 888. 1905.

5) R. Wachsmuth, Labialpfeifen und Lamellentöne. Ebenda 14. p. 469. 1904.

6) W. Friedrich, Über Entstehung des Tones der Labialpfeifen. Diss. Rostok 1901.

7) H. Smith, On some Errors of Statement concerning Organ-pipes. Nature 8. p. 45. Mai 1878.

8) A. Kundt, Über ein Maximum- u. Minimummanometer für Druckänderung in tönenden Luftsäulen. Pogg. Ann. 134. p. 563. 5. Reihe. 1868.

9) R. Wachsmuth, Labialpfeifen u. Lamellentöne. Ann. d. Phys. 14. p. 469. 1904.

10) M. Weerth, Über Lamellentöne. Ebenda 11. p. 1086. 1903.

11) V. Hensen, Darstellung d. Lamellentöne. Ebenda 4. p. 41. 1901.

12) A. Raps, Zur objektiven Darstellung d. Schallintensität. Ebenda N. F. 36. 1882.

(Eingegangen 9. September 1906.)

6. Über die van der Waalssche Formel; von Karl Fuchs.

O. Lehmann beklagt es, daß die Lehrbücher die Moleküle eines Stoffes für *unveränderlich* und in allen Aggregatzuständen von *gleicher* Beschaffenheit ansehen. Zugleich bringt O. Lehmann diese Auffassung mit der van der Waalsschen Theorie von der Kontinuität der Aggregatzustände in Zusammenhang. Ich glaube, daß ein solcher Zusammenhang nicht besteht, wie denn in Kreisen der Experimentatoren mancher Gedanke zu Unrecht dem van der Waalsschen Gedankenkreise zur Last gelegt wird, während mancher echte Gedanke leider ignoriert wird. Es sei von letzteren nur einer angeführt: der zweite Sättigungspunkt der Dämpfe oder der *Punkt spontaner Kondensation*. Über unzutreffende Auffassungen von der van der Waalsschen Theorie soll hier gesprochen werden. Ich glaube das tun zu dürfen, da auch ich seinerzeit unabhängig von van der Waals dessen Formel gefunden habe. Insbesondere soll der Punkt spontaner Kondensation und die Dichtigkeitskurve in der *Übergangsschicht* zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf behandelt werden.

1. Vor allem sei betont, daß die van der Waalsschen Erwägungen von Hause aus nur *qualitativer, orientierender* Art sind. Die Erwägungen gehen darum von den allereinfachsten, für die mathematische Behandlung *allerbequemsten* Annahmen über die Moleküle aus, und der Erfolg hat zu allgemeiner Überraschung gezeigt, daß *schon* oder *sogar* diese allereinfachsten und allerbequemsten Annahmen eine ungeahnte Fülle von Erscheinungen erklären. Keinem Theoretiker wird es aber beikommen, daraus die Folgerung zu ziehen, *alle* Erscheinungen der Aggregatzustände müßten sich aus jenen — überdies an sich teilweise ganz unwahrscheinlichen — Annahmen erklären lassen.

Die Annahmen, auf denen die van der Waalsschen Erwägungen beruhen, sind folgende: Alle Moleküle eines ge-

gegebenen Stoffes sind *gleich* und *frei*; der Stoff ist also ein Gas. Die Moleküle und ihre Kräfte sind *unveränderlich*. Die Moleküle verhalten sich so, als wären sie elastische Kugeln, die Molekularkräfte aber verhalten sich wie *Zentralkräfte*, deren Wirkungsradius gegen den Radius der Moleküle und ihre mittlere Weglänge sehr *groß* ist.

Auf Grund dieser Annahmen sollen die van der Waalschen Erwägungen in einigen Zügen skizziert werden.

In einem homogenen Medium gibt es eine *Expansivkraft* e , die auf den kalorischen Bewegungen der Moleküle beruht, und eine *Kontraktivkraft* c , die auf den Molekularanziehungen (Kohäsion) beruht, und beide Kräfte sehen wir als Funktionen des Volumens v der Masseneinheit an:

$$(1) \quad e = \frac{k t}{v - v_0},$$

$$(2) \quad c = \frac{a}{v^2}.$$

Die erste Formel können wir nur für große v mathematisch rechtfertigen; sie entspricht aber genügend genau unserer oberflächlichen Kenntnis von der Expansivkraft. Die zweite Formel ist aus den erwähnten Annahmen über die Molekularkräfte berechnet; sie ist aber für große v falsch, weil bei großen v die letzte Bedingung nicht erfüllt ist, die auch so ausgesprochen werden kann: innerhalb der Wirkungsweite der Molekularkräfte verhält sich das Gas so wie eine kontinuierliche (mathematische) Flüssigkeit. (Gegen die zweite Formel ist auch der Einwand erhoben worden, sie drücke eigentlich eine Arbeit aus; dieser Einwand soll später entkräftet werden.) Wenn also der Experimentator Inkonsistenzen findet, dann ist das nicht eine Widerlegung, sondern eine Bestätigung des Standpunktes der Theoretiker, daß die Annahmen ungenau sind.

Denken wir uns nun die Masseneinheit des Gases in einem vertikalen Zylinder vom Querschnitt 1, oben durch einen belasteten Kolben beschränkt; die Höhe des Kolbens über dem Boden ist dann numerisch durch das Volumen v gemessen. Wir können dann leicht auf graphischem Wege das Kolbengewicht p bestimmen, das dem Gase bei irgend einem Volumen v das Gleichgewicht hält. Wenn wir die Kolbenhöhe v als Abszisse

kleinem t) notwendig *mehrere* Volumina v_1, v_2, \dots , bei denen dasselbe Kolbengewicht p_1 das Gas im Gleichgewicht hält (Gleichgewichtslagen). Aus dem Begriff des Schneidens folgt nun, daß bei wachsendem v notwendig e alternierend bald größer, bald kleiner als c' wird, d. h. Δp alternierend bald positiv, bald negativ wird. Daraus folgt aber weiter, daß die Gleichgewichtslagen alternierend stabil und labil sein werden. Stabil sind die Gleichgewichtslagen, bei denen mit wachsendem v die Expansionskurve E unter die Kurve C' sinkt, denn das heißt, daß bei vergrößertem Volumen v der Kolben zu schwer ist und zurücksinkt, bei verkleinertem Volumen v aber der Kolben zu leicht ist und zurückgehoben wird. In den labilen Gleichgewichtspunkten erfolgt das Gegenteil: ein etwas gehobener Kolben wird durch den wachsenden positiven Expansionsexzeß Δp sofort unter Arbeitsleistung noch weiter gehoben, während ein etwas gesenkter Kolben wegen Abnahme der Expansion sofort unter Arbeitsleistung noch weiter sinkt. Die stabilen Gleichgewichtspunkte ziehen den Kolben gleichsam an, die labilen stoßen ihn ab.

All diese Entwicklungen sind offenbar durchaus *allgemeiner*, qualitativer Natur und verwenden von den Gleichungen für e und c lediglich die Asymptoten. Unsere *Erfahrungen* sprechen nun bis heute nur für *drei* Gleichgewichtspunkte v_1, v_2, v_3 , von denen der mittlere labil ist, und drei Punkte geben auch unsere Gleichungen (1) und (2); das empfiehlt also unsere Gleichungen, beweist oder bestätigt sie aber noch nicht; noch weniger sind dadurch die ihnen zugrunde liegenden Annahmen über Moleküle und Molekularkräfte bestätigt; noch viel weniger aber darf man diese Annahmen, wie etwa die Unveränderlichkeit der Moleküle, wegen jenen Übereinstimmungen für allgemein gültig ansehen.

2. Hier soll nun vom kritischen Punkt der *spontanen Kondensation* gesprochen werden. Die Fig. 1 entspricht den Bedingungen des gesättigten Dampfes: die Zweiecke I und II haben gleichen Flächeninhalt; der Dampf unter dem Kolben ist also gesättigt und wir nehmen an, daß der Zylinder keine Spur von Flüssigkeit enthält, die Wände auch die Dampfmoleküle nicht anziehen. Wenn wir jetzt den Kolben senken, den Dampf also verdichten, dann erhalten wir *übersättigten*

Dampf, und nach allgemeiner und auch in den Lehrbüchern ausgesprochener Ansicht ist der Dampf nun in *labilem* Gleichgewicht. Das ist nun nicht richtig, und er ist in ebenso stabilem Gleichgewicht, wie eine aufrecht stehende Steinsäule. Wie diese Säule erst unter Arbeitsaufwand auf die Kante geneigt werden muß, um labil zu werden und erst bei noch weiterer Neigung wirklich fällt, so muß auch der gesättigte Dampf erst unter Arbeitsleistung in übersättigtem Zustande bis zu einem gewissen Volumen $v = u$ verdichtet werden, um labil zu werden, und erst bei noch weiterer Verdichtung ist er labil; dann aber kondensiert er sich spontan. Dieser Punkt u der spontanen Kondensation soll nachgewiesen werden.

Bei dem Volumen $v = u$ hat das Inkrement Δp einen größten positiven Wert; um den Kolben von v_1 auf u herabzubringen, müssen wir ihn immer mehr belasten. Auf diesem ganzen Wege ist aber der übersättigte Dampf in ebenso stabilem Gleichgewicht, wie irgend ein Gas, wie sich zeigen läßt. Auf irgend einem zwischen v_1 und u liegenden Punkte soll der Kolben eben das entsprechende Übergewicht Δp haben. Wenn wir ihn senken, reicht sein Übergewicht nicht mehr aus, und der Dampf hebt ihn zurück; wenn wir ihn heben, ist sein Übergewicht zu groß und er sinkt zurück; er ist also in stabilem Gleichgewicht. Erst bei u ändert sich die Lage. Wenn der Kolben bei u eben das erforderliche Übergewicht Δp hat, und wir drücken ihn noch ein wenig hinunter, dann ist sein Übergewicht schon zu groß; er sinkt weiter, und zwar *sinkt er bis u_3 , d. h. bis der Dampf zu Flüssigkeit kondensiert ist*, denn auf dem ganzen Wege von u bis v_3 ist sein Übergewicht zu groß, wie punktiert angedeutet ist (C'').

In der Praxis würde die Sache sich allerdings etwas anders gestalten, weil der Dampf von u bis u_3 sich nicht als homogenes Ganzes zusammenziehen wird; er wird irgendwo spontane Tröpfchen bilden, was zur Folge hat, daß der verbleibende Dampf sofort auf die Dichte des gesättigten Dampfes reduziert wird.

Hiermit ist also nachgewiesen, daß übersättigter Dampf erst beim Volumen u labil wird; es ist das der *zweite kritische Punkt* der Gase.

3. Ein anderer Irrtum liegt in der Auffassung, ein Gas

von unveränderlichen Molekülen müsse beim van der Waalschen Volumen v_3 den flüssigen Aggregatzustand zeigen. Über den Aggregatzustand gibt die van der Waalssche Formel überhaupt keinen Aufschluß, sondern nur über das Volumen (der Masseneinheit). Wenn dieses Volumen so klein ist, daß die Moleküle sich nur bei regelmäßiger Lagerung in dasselbe finden können, dann ist das Kondensat eben ein Kristall und keine Flüssigkeit, und man kann keineswegs sagen, der Stoff hätte den flüssigen Zustand *übersprungen*. Wenn wir ein Gas so lange Gas nennen, als seine Moleküle und deren Kräfte unverändert bleiben, dann kann nach der van der Waalsschen Auffassung ein Gas als Dampf, als flüssiges Gas und als Gaskristall erscheinen. Damit ist aber durchaus nicht gesagt, daß alle Flüssigkeiten und alle Kristalle flüssige oder kristallinische Gase wären, denn die Moleküle können in ihnen auch von anderer Beschaffenheit sein, als im Dampfe desselben Stoffs. Die van der Waalsschen Erwägungen, wie sie heute gelehrt werden, gelten für freie und unveränderliche Moleküle; man kann die van der Waalsschen Erwägungen aber sehr wohl auch unter der Annahme *veränderlicher* Moleküle weiter entwickeln. Man kann beispielsweise die Beschaffenheit der Moleküle bei gegebener Temperatur als Funktion des Volumens v ansehen, und kommt dann durch Erwägungen, wie ich sie oben angedeutet habe, zu *allotropen* Flüssigkeiten oder kristallisierenden Flüssigkeiten, doch haben solche Erwägungen heute noch keinen praktischen Wert, da meines Wissens bis heute weder allotrope Flüssigkeiten noch Kristallisation durch Druck beobachtet worden ist.

4. Die van der Waalsschen Erwägungen in der heute üblichen Gestalt geben keine Auskunft über den Lauf der *Dichtigkeitskurve* in der Übergangsregion zwischen gesättigtem Dampf und Flüssigkeit. Diese Lücke soll hiermit durchaus im van der Waalsschen Geist ausgefüllt werden. Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall, daß die Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes liegt, daß also die Übergangsschicht eine *merkliche Dicke* hat.

Unser Zylinder soll unten mit Flüssigkeit, oben mit gesättigtem Dampfe gefüllt sein. Um rechnen zu können, sehen wir das Gas als mathematisches Kontinuum an, in dem die

Dichte ρ eine Funktion $\rho = f(z)$ der vom Boden des Gefäßes ab gemessenen Höhe z ist, so daß wir das Gas in horizontale Lamellen von gleicher Dichte $\rho = f(x)$ zerlegen können. Wenn in einer Ebene E (Fig. 2) die Dichte des Gases gleich ρ_0 ist, dann ist sie in der Höhe h über E gegeben durch

$$(1) \quad \rho = \rho_0 + h \rho' + \frac{1}{2} h^2 \rho'' + \dots$$

Oberhalb E fassen wir einen vertikalen Flüssigkeitsfaden f vom Querschnitt dq ins Auge. Dieser Faden wird von der unterhalb E gelegenen Flüssigkeit vertikal nach unten gezogen und drückt die Ebene E mit einer Kraft $p dq$, oder drückt auch das unterste Fadenelement mit dieser Kraft. Diese der Expansivkraft entgegenarbeitende Kontraktivkraft p in der Höhe der Ebene E wollen wir berechnen.

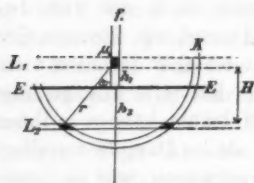


Fig. 2.

Wir fassen ein einzelnes Fadenelement in der Höhe h_1 über E ins Auge; es hat die Masse $\mu_1 = \rho_1 dh_1 dq$. In der (negativen) Höhe h_2 liegt eine Lamelle L_2 von der Dicke dh_2 und der Dichte ρ_2 , und wir wollen berechnen, mit welcher Kraft diese Lamelle das Element μ_1 nach unten zieht. Wir machen über die Molekularanziehung zunächst die beschränkende Annahme, daß sie nur zwischen den Entfernungen r bis $r + dr$, also in einer Kugelschale K vom Radius r und der Dicke dr wirksam ist, und zwar soll ein Massenelement μ_2 der Schale durch μ_1 mit der Kraft $\mu_1 \mu_2 f(r)$ angezogen werden. Auf μ_1 wirkt also nur ein Ring der Lamelle L_2 , und dieser Ring hat die Höhe dh_2 , die Breite $dr/\sin \alpha$ und den Radius $r \sin \alpha$, folglich das Volumen $2\pi dh_2 \cdot r dr$, das also von h_1 und h_2 unabhängig ist. Ein Element μ_2 dieses Ringes zieht μ_1 mit der Kraft $\mu_1 \mu_2 f(r)$ an, die die Vertikalkomponente $\mu_1 \mu_2 f(r) \cos \alpha$ liefert. Wenn wir den Abstand zwischen der Lamelle L_2 und dem Elemente μ_1 mit H bezeichnen, dann ist $\cos \alpha = H/r$, und nun finden wir für die Vertikalkraft, mit der die Lamelle L_2 das Fadenelement μ_1 anzieht, den Ausdruck:

$$(2) \quad 2\pi \cdot \rho_1 \rho_2 \cdot f(r) dr \cdot H dh_1 dh_2 \cdot dq.$$

Hierbei ist $H = h_1 - h_2$ (wobei h_2 aber eine negative Größe ist). Wenn wir für ϱ_1 und ϱ_2 die Werte aus (1) nehmen:

$$\varrho_1 = \varrho_0 + h_1 \varrho' + \frac{1}{2} h_1^2 \varrho'', \quad \varrho_2 = \varrho_0 + h_2 \varrho' + \frac{1}{2} h_2^2 \varrho'',$$

dann erhalten wir einen verwickelten Ausdruck, den wir vereinfachen, indem wir den Mittelwert von h_1 und h_2 mit x bezeichnen und setzen:

$$h_1 = x + \frac{1}{2} H, \quad h_2 = x - \frac{1}{2} H.$$

Wenn wir die Größe x irgend einen Wert von $x = -H/2$ bis $x = +H/2$ geben, dann liegt notwendig μ_1 oberhalb, L_2 unterhalb der Ebene E . Wenn wir dann den vereinfachten Ausdruck erst von $x = -H/2$ bis $x = +H/2$, dann von $H=0$ bis $H=r$ integrieren, dann finden wir die Kraft, mit der der Faden f durch die unterhalb E liegenden Schichten nach unten gezogen wird; für den Druck p pro Flächeneinheit ist dieser Druck:

$$(3) \quad p = \frac{2}{3} \pi \varrho_0^2 f(r) r^3 dr + \frac{1}{15} \pi (2 \varrho \varrho'' - \varrho'^2) f(r) r^5 dr.$$

Die Molekularanziehung wirkt aber nicht, wie wir bisher angenommen haben, nur in der einen Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr , sondern in allen Kugelschalen, die zwischen irgendwelchen uns nicht näher bekannten Abständen r_1 und r_2 liegen. Wir müssen also nach r integrieren. Wenn wir der Kürze wegen setzen:

$$(4) \quad J_3 = \int_{r_1}^{r_2} f(r) r^3 dr, \quad J_5 = \int_{r_1}^{r_2} f(r) r^5 dr,$$

dann ist die volle Kontraktionskraft c_0 in der Ebene E gegeben durch

$$c_0 = \frac{2}{3} \pi \varrho_0^2 J_3 + \frac{1}{15} \pi (2 \varrho \varrho'' - \varrho'^2) J_5,$$

oder kürzer:

$$(5) \quad c = a \varrho^3 + \alpha (2 \varrho \varrho'' - \varrho'^2),$$

$$(6) \quad a = \frac{2}{3} \pi J_3, \quad \alpha = \frac{1}{15} \pi J_5.$$

Hier ist a die van der Waalssche Konstante a , α aber ist eine neue Kapillaritätskonstante, die bisher in der Kapillaritäts-

lehre nicht gebräuchlich ist. Sie ist im Vergleich zu a außerordentlich klein. Während also van der Waals die Kontraktionskraft nur für ein *homogenes* Gas nimmt, gilt unsere Formel für ein *nicht homogenes* Gas, insbesondere für die Übergangsschicht zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf.



Fig. 3.

Die Fig. 3 zeigt schematisch die Dichtigkeitskurve von der Flüssigkeitsdichte $\rho_3 = 1/v_3$ bis zur Dampfdichte $\rho_1 = 1/v_1$. In der Übergangsschicht hat die Kurve durchaus ein Gefälle ρ' ; unterhalb des Wendepunktes w ist die Krümmung ρ'' negativ, oberhalb des Wendepunktes positiv. Die Gleichung (5) sagt nun, daß die Kontraktionskraft c nirgends in der Übergangsschicht den Wert haben wird, der nach der van der Waals'schen Formel der dort vorhandenen Dichte ρ entsprechen würde; das Gefälle erniedrigt überall unbedingt die Kontraktionskraft, während die Krümmung unter dem Wendepunkt erniedrigend, über dem Wendepunkt aber erhöhend auf die Kontraktionskraft wirkt. Nur in einem Punkte ρ_2 oberhalb des Wendepunktes, wo $\rho'^2 = 2\rho\rho''$ ist, entspricht die Kontraktionskraft der van der Waalsschen Formel.

Kehren wir nun zur Kurve C' zurück. In unserem Zylinder, der Flüssigkeit und gesättigten Dampf enthält, kann offenbar nur dann Gleichgewicht herrschen, wenn in jedem Punkte der Exzeß der Expansion e über die Kontraktion c denselben Wert p hat. Dann wäre aber erforderlich, daß zwischen v_3 und v_2 die van der Waalssche Kontraktion c überall erniedrigt, zwischen v_2 und v_1 aber die van der Waalssche Kontraktion c überall erhöht würde, und nur in den drei Punkten v_3, v_2, v_1 müßte die van der Waalssche Kontraktion c verbleiben; dann würde von v_3 bis v_1 die Kurve C' überall mit der Kurve E zusammenfallen, bez. C und E überall dieselbe Differenz p geben. Die Erniedrigung der Kontraktion c zwischen v_3 und v_2 könnte nach unseren früheren Erscheinungen schon durch das Gefälle der Dichtigkeitskurve allein bewerkstelligt werden; die Erhöhung von v_2 bis v_1 aber kann nur durch eine sehr starke konkave Krümmung ρ'' der Dichtigkeits-

kurve erzielt werden, so daß die Erniedrigung durch ϱ' nicht nur paralyisiert, sondern auch überboten wird. Die Konstanz der Differenz p kann also durch die Form der Übergangskurve erzielt werden; es läßt sich auch beweisen, daß diese Form sich *automatisch* herstellen wird, doch gehen wir hier nicht darauf ein.

Die *ergänzte van der Waalsche Formel* lautet nun folgendermaßen:

$$\frac{Kt}{v-v_0} - a\varrho^2 - \alpha(2\varrho\varrho'' - \varrho'^2) = p,$$

oder wenn wir v durch $1/\varrho$ und v_0 durch $1/\varrho_0$ ersetzen:

$$\frac{K\varrho_0\varrho t}{\varrho_0 - \varrho} - a\varrho^2 - 2\alpha\varrho \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} + \alpha \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)^2 = p.$$

Aus dieser Differentialgleichung kann man nun (theoretisch) ϱ als Funktion von x darstellen, d. h. die Dichtigkeitskurve berechnen. Angenähert kann man sie für die Flüssigkeit allein, d. h. von ϱ_3 bis ϱ_2 berechnen, wenn man den zweiten Differentialquotienten ausläßt. Das hat einen einfachen praktischen Sinn: die Wirkungsweite r_2 eines Moleküls ist so gering, daß ϱ'' sich innerhalb dieser Wirkungsweite wenig bemerklich machen wird, und wir vernachlässigen daher ϱ'' . Dann lautet die Formel einfacher:

$$\frac{K\varrho_0\varrho t}{\varrho_0 - \varrho} - a\varrho^2 + \alpha \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)^2 = p.$$

In dieser Form kann die Gleichung leichter integriert werden; das Resultat ist aber nur innerhalb der Flüssigkeit brauchbar.

Die Dichtigkeitskurve $\varrho = f(x)$ verläuft sowohl in der Flüssigkeit als auch im Dampf vom Wendepunkt aus asymptotisch. Die Auflockerung der Oberflächenhaut der Flüssigkeit reicht in große Tiefen, die Verdichtung des Dampfes aber nur in geringe Höhen, da die Kurve im Dampf sehr stark konkav verläuft. Da die Konstante α *sehr klein* ist, müssen ϱ' und ϱ'' in der Übergangsschicht sehr groß sein, wenn sie die erforderliche Korrektur der Kontraktionskraft erzielen sollen, und darum ist die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf so scharf.

Daß die Auflockerung der obersten Schichten einer Flüssigkeit bis in große Tiefen reicht, hat Liebreich an seinen Schwimmern erfahren. Dieselbe Beobachtung habe ich wenige Monate früher bei meinen Arbeiten über das „Schwellenthermometer“¹⁾ gemacht. Daß aber andererseits der gesättigte Dampf unmittelbar über der Flüssigkeit eine erhöhte Dichte hat, das ist eine alte Erfahrung.

Wir wollen hier abbrechen.

1) K. Fuchs, Schwellenthermometer, Exners Repert.

(Eingegangen 31. August 1906.)

7. Über
den Wirkungsradius der Molekularkräfte;
von Karl Fuchs.

Es soll gezeigt werden, daß der Quotient aus der *Oberflächenspannung* und der *Verdampfungswärme* einer Flüssigkeit angenähert den Radius der Anziehungssphäre der Moleküle der Flüssigkeit bestimmt. Die Rechnung nimmt folgenden Gang. Wenn wir die freie Oberfläche der Flüssigkeit um eine *Flächeneinheit* vergrößern, müssen wir durch Überwindung der Oberflächenspannung eine gewisse Arbeit A_4 leisten, und diese Arbeit können wir algebraisch als Funktion der Molekularanziehung darstellen. Wenn wir die *Volumeinheit* der Flüssigkeit unter Überwindung der Kohäsion vollständig disgregieren, müssen wir eine andere Arbeit A_3 leisten, und diese Arbeit können wir ebenfalls algebraisch als Funktion der Molekularkräfte darstellen. Den numerischen Wert der ersten Arbeit A_4 können wir aus der bekannten Oberflächenspannung der Flüssigkeit, den numerischen Wert der zweiten Arbeit A_3 können wir aus der bekannten Verdampfungswärme der Flüssigkeit etwa in Meterkilogrammen berechnen. Die beiden erwähnten algebraischen Ausdrücke können wir näherungsweise auf folgende Formen bringen:

$$A_4 = n_4 m r^4, \quad A_3 = n_3 m r^3.$$

Hier sind n_4 und n_3 bekannte Zahlen; m ist eine Unbekannte, und r ist angenähert der Radius der Wirkungssphäre der Anziehungskraft eines Moleküles, also die gesuchte Größe. Durch Division ergibt sich dann:

$$\frac{A_4}{A_3} = \frac{n_4}{n_3} \cdot r.$$

Hier ist der gesuchte Wirkungsradius r durch lauter *bekannte* Größen ausgedrückt, da die Unbekannte m aus der Rechnung fällt. Die hiermit angedeuteten Rechnungen wollen wir nun auch durchführen.

1. Die Flüssigkeit sehen wir, wie es seit Laplace üblich ist, als homogenes *Kontinuum* von der Dichte ρ an. Die Anziehungskraft sehen wir als *Zentralkraft* an, so daß eine Masse $\mu_1 = \rho dv$, eine andere Masse $\mu_2 = \rho du$ im Abstand r mit einer Kraft

$$\mu_1 \mu_2 f(r) \quad \text{oder} \quad \rho^2 f(r) dv du$$

anzieht. Diese Anziehungskraft soll zwischen den (uns unbekannten) Grenzen r_1 und r_2 wirksam sein. In dieser Auffassung liegt die Annahme, daß in der Wirkungssphäre eines Moleküles vom Radius r_2 *sehr viele* Moleküle liegen, daß also r_2 sehr groß ist im Vergleich zum Durchmesser und der mittleren Weglänge der Moleküle.

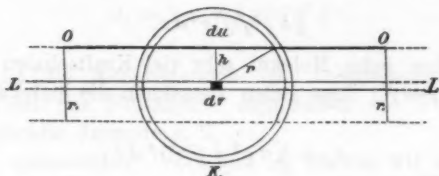
Die Wirkungssphäre eines Massenpunktes μ_1 zerlegen wir in sehr viele konzentrische Kugelschalen von der Dicke dr . Wir nehmen zunächst an, daß μ_1 überhaupt nur in *einer* Kugelschale oder Kraftschale K vom Radius r und der Dicke dr wirksam ist, und zwar mit einer Intensität $f(r)$; wir werden also die Dehnungsarbeit der Flächeneinheit und die Disgregationsarbeit der Volumeinheit der Flüssigkeit zunächst unter der Annahme berechnen, daß jedes Molekül nur in *einer* Kraftschale wirksam ist.

Wenn eine Masse $\mu_2 = \rho du$ von außen durch die Kraftschale eines Elementes $\mu_1 = \rho dv$ in den Binnenraum der Schale tritt, ist μ_2 über den Weg dr der Anziehung von μ_1 ausgesetzt, und die Anziehungskraft leistet während des Durchganges die Arbeit

$$\mu_1 \mu_2 f(r) dr \quad \text{oder} \quad \rho^2 f(r) dr \cdot du dv.$$

Der Massenpunkt μ_1 kann keine größere Arbeit leisten, als daß sich sein leerer Binnenraum vom Volumen $V = 4\pi r^3/3$ mit Flüssigkeit füllt; er hat also eine beschränkte *Arbeitsfähigkeit*, und in dem Maße, als der Binnenraum sich füllt, vermindert sich die weitere Arbeitsfähigkeit des Punktes μ_1 .

Auf Grund dieser Anschauungen werden wir die Oberflächenspannung und die Disgregationsarbeit berechnen.



2. *Oberflächenspannung.* Unter dem Oberflächenteil O der Flüssigkeit liegt in der Tiefe h eine Lamelle L von der Dicke dh . Die Kraftschale K des Lamellenelementes $\mu_1 = \rho dv$ ragt über die Oberfläche O hinaus; die Schale kann also noch ein Flüssigkeitsvolumen

$$du = \pi \left(\frac{2}{3} r^3 - r^2 h + \frac{1}{3} h^3 \right)$$

aufnehmen, hat also noch die Arbeitsfähigkeit $\rho^2 f(r) dr \cdot du dv$. Alle Elemente ρdv der Lamelle L vom Gesamtvolumen Odh haben also zusammengenommen die Arbeitsfähigkeit

$$\pi \rho^2 f(r) dr \cdot \left(\frac{2}{3} r^3 - r^2 h + \frac{1}{3} h^3 \right) O dh.$$

Alle Lamellen L der Oberflächenhaut von $h=0$ bis $h=r$ haben also zusammen die Arbeitsfähigkeit (wir integrieren von $h=0$ bei $h=r$):

$$\frac{1}{4} \pi \rho^2 f(r) r^4 dr \cdot O.$$

Massenelemente in größerer Tiefe als r haben keine Arbeitsfähigkeit mehr, da ihre Schalen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind; arbeitsfähig sind nur Moleküle der Oberflächenhaut, nicht aber Binnenmoleküle.

Wenn wir nun die Oberfläche O um eine *Flächeneinheit* kleiner machen, dann verlieren alle Moleküle dieses Stückes Oberflächenhaut ihre Arbeitsfähigkeit, da sie zu gesättigten Binnenmolekülen werden, leisten also, wie es scheint, die Arbeit

$$\frac{1}{4} \pi \rho^2 f(r) r^4 dr.$$

In Wirklichkeit leisten sie nur die *Hälfte* dieser Arbeit, da sie sich *gegenseitig* sättigen. Wenn wir nämlich einmal gerechnet haben, daß das Element μ_2 die Schale des Elementes μ_1 passiert, so haben wir andernorts wieder gerechnet, daß μ_1

die Schale von μ_2 passiert; wir haben also jede Elementararbeit *doppelt* gerechnet und die Molekulararbeit bei Verschwinden der Flächeneinheit ist also:

$$(1) \quad \frac{1}{2} k \rho^2 f(r) r^4 dr.$$

Nun hat aber jedes Molekül sehr viel Kraftschalen zwischen $r = r_1$ und $r = r_2$; diese geben zusammen die Molekulararbeit:

$$(2) \quad A_4 = \frac{1}{2} \pi \rho^2 \int_{r_1}^{r_2} f(r) r^4 dr.$$

Diese Arbeit wird geleistet, wenn ein Flächenrandstück von der Länge = 1 unter dem Zuge der Oberflächenspannung S den Weg = 1 zurücklegt; also ist numerisch $S = A_4$.

Hiermit haben wir A_4 algebraisch als Funktion der Molekularanziehung dargestellt; der numerische Wert der Oberflächenspannung $S = A_4$ ist uns aber aus dem Experiment bekannt.¹⁾

3. *Kongregationsarbeit.* Denken wir uns eine Volumeinheit der Flüssigkeit unendlich disgregiert, also auf die Dichte $\lim \rho = 0$ gebracht; die angenommene *eine* Wirkungsschale jeden Moleküles ist dann *leer*. Wenn wir dann die Flüssigkeit wieder auf das Volumen 1 verdichten, dann wird die Schale jeden Moleküles *voll*. Jedes Massenelement $\mu_1 = \rho dv$ hat dann in den Binnenraum seiner Schale die Masse $4 \pi \rho r^3/3$ aufgenommen und dabei die Arbeit

$$\frac{4}{3} \pi \rho^2 f(r) r^3 dr \cdot dv$$

geleistet. Alle Elemente ρdv zusammengenommen, die in der Volumeinheit der Flüssigkeit enthalten sind, haben also, wie es scheint, folgende Arbeit geleistet:

$$\frac{4}{3} \pi \rho^2 f(r) r^3 dr.$$

Da wir aber wieder die Annäherung je zweier Moleküle *doppelt* gezählt haben, ist die wirkliche Kongregationsarbeit der Volumeinheit nur

$$(3) \quad \frac{2}{3} \pi \rho^2 f(r) r^3 dr.$$

1) Die hier gebotene Berechnung der Oberflächenspannung bildete ursprünglich die Grundlage des Artikels: K. Fuchs, Über den Randwinkel einander berührender Flüssigkeiten. Wied. Ann. 29. p. 140. 1886.

Diese Arbeit gibt eine Kraftschale; alle Kraftschalen von $r=r_1$ bis $r=r_2$ geben also die volle Kongregationsarbeit:

$$(4) \quad A_3 = \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_{r_1}^{r_2} f(r) r^3 dr.$$

Hiermit ist die Kongregations- bez. Disgregationsarbeit der Volumeinheit der Flüssigkeit algebraisch als Funktion der Molekularkräfte dargestellt.

Den numerischen Wert von A_3 können wir auf folgende Weise aus der Verdampfungswärme berechnen. Wenn wir die Volumeinheit der Flüssigkeit von der Dichte ρ in gesättigten Dampf von der Dichte ρ' verwandeln, dann haben wir eine Disgregationsarbeit ΔA_3 geleistet, die auf folgende Weise berechnet wird. Die absolute Disgregationsarbeit A_3 der Volumeinheit der Flüssigkeit bezeichnen wir mit $A_3 = \rho^2 a$. Dann ist die absolute Disgregationsarbeit der Volumeinheit des gesättigten Dampfes gleich $\rho'^2 a$, und da der gesättigte Dampf das Volumen ρ/ρ' hat, so ist die absolute Disgregationsarbeit des gesamten Dampfes gleich

$$A_3' = \rho'^2 a \cdot \frac{\rho}{\rho'} = \rho \rho' a.$$

Die Disgregationsarbeit der Verdampfung ist also:

$$\Delta A_3 = A_3 - A_3' = \rho^2 a - \rho \rho' a = \rho(\rho - \rho') a.$$

Diese Arbeit ΔA_3 ist uns aber numerisch bekannt; wir finden sie, wenn wir die volle Verdampfungswärme in Arbeit umrechnen und die äußere Arbeit des Dampfes in Abzug bringen. Die eben gefundene Gleichung

$$\Delta A_3 = \rho(\rho - \rho') a$$

können wir aber auch so schreiben:

$$(5) \quad \frac{\rho}{\rho - \rho'} \cdot \Delta A_3 = \rho^2 a = A_3.$$

So finden wir den numerischen Wert der absoluten Disgregationsarbeit A_3 .

4. Wir wollen nun den Anteil der einzelnen Kraftschalen an der Disgregationsarbeit A_3 betrachten. Wenn die Masse μ_2 durch die Schale eines Elementes μ_1 tritt, wird die Arbeit

$\mu_1 \mu_2 f(r) dr$ geleistet. Die Arbeit ist also um so größer, je größer das Produkt

$$p = f(r) dr$$

ist, d. h. je größer die Kraft $f(r)$ und je größer der Weg dr , die Amplitude der Schale ist; wir nennen p das *Moment* der Schale. Die Schalen vom Radius r und dem Moment p liefern also zur Disgregationsarbeit A_3 laut (3) den folgenden Beitrag:

$$a_3 = \frac{2}{3} \pi \rho^2 r^3 p.$$

Der Anteil wächst also mit der *dritten Potenz* des Schalenradius, und wir sehen, daß die Beiträge der inneren Schalen gegen die Beiträge der äußersten Schalen geradezu vernachlässigt werden können.¹⁾

Jetzt machen wir die entscheidende Vernachlässigung. Wir nehmen an, daß überhaupt nur die äußersten Schalen wirksam sind, und ersetzen diese äußersten Schalen durch eine *einzige* Schale, deren Radius r ungefähr der mittlere Radius der Radien der äußersten Schalen, und deren Moment m die Summe der Momente der äußersten Schalen ist. So haben wir die Molekularkraft von der Amplitude $r_2 - r_1 = \Delta r$ auf eine einzige Kraftschale oder Elementarkraft von einer Amplitude dr reduziert.

Wenn wir dieselben Betrachtungen mit der Oberflächenspannung anstellen, dann sehen wir, daß dort der Anteil a_4 der einzelnen Schalen

$$a_4 = \frac{1}{8} \pi \rho^2 r^4 p$$

gar mit der *vierten Potenz* der Radien wächst, daß dort also noch ausschließlicher die äußersten Schalen die Oberflächenspannung bestimmen, die Reduktion dieser äußersten Schalen auf eine einzige Schale also noch berechtigter ist. Wenn wir aber annehmen, daß die Moleküle der Flüssigkeit nur eine Wirkungsschale besitzen, deren Amplitude dr ist, und deren Radius r nicht viel kleiner ist als der Radius r_2 der äußersten Schale, deren Wirksamkeit noch (um mit Laplace zu sprechen)

1) Selbst wenn wir $f(r) = 1/r^2$ setzen, also die Kraft mit dem Quadrat der Entfernung *abnehmen* lassen, werden immer noch die Anteile a_3 der einzelnen Schalen dem Radius r proportional *zunehmen*.

in der Rechnung berücksichtigt werden muß, dann lauten die Ausdrücke für A_4 und A_3 einfacher laut (1) und (3) so:

$$A_4 = \frac{1}{8} \pi \varrho^2 m r^4, \quad A_3 = \frac{2}{3} \pi \varrho^2 m r^3,$$

wo r die reduzierte Wirkungsweite der Molekularkräfte, m eine Unbekannte ist, die anderen Größen aber numerisch bekannt sind. Durch Division ergibt sich aber aus diesen beiden Gleichungen:

$$\frac{A_4}{A_3} = \frac{3}{16} \cdot r.$$

Das heißt in Worten: der Quotient aus der *Spannungsarbeit* pro Flächeneinheit der Oberfläche und der absoluten *Disgregationsarbeit* der Volumeinheit einer Flüssigkeit gibt drei Sechzehntel der reduzierten Wirkungsweite r der Molekularkräfte.

Wenn wir Zahlenwerte einsetzen, dann finden wir, daß der Wirkungsradius der Molekularkräfte im Verhältnis zur Größe der Moleküle auffallend *klein* ist.¹⁾

So willkommen dieses Resultat dem Experimentator ist, so unwillkommen ist es dem Theoretiker.

Für die Intensität der Molekularkräfte, die durch m gemessen wird, finden wir enorm große Werte.

1) K. Fuchs, Über die Molekularkräfte, Exners Rep. letztes Heft.

(Eingegangen 31. August 1906.)

8. *Über elektrische Schwingungen;* *von P. Drude †.*

Fragment eines Referats für die 76. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, mit Frau Professor Drudes Genehmigung auf Grund des wissenschaftlichen Nachlasses mit einigen Zusätzen versehen und in der physikalischen Abteilung vorgetragen von F. Kiebitz.¹⁾

Der Aufforderung, über meine in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten über elektrische Schwingungen zu referieren, komme ich nur zaghaft mit dem Bewußtsein nach, daß dadurch nur ein minimaler Ausschnitt behandelt wird aus dem jetzt von so viel Forschern mit Erfolg bearbeiteten Gebiete, doch sollte es ja meine Aufgabe nicht sein, über letztere allgemeiner zusammenfassend zu referieren.

Die elektrischen Schwingungen finden ihre Anwendung ja nicht nur für die Funkentelegraphie, sondern auch für rein wissenschaftliche Fragen, wie Messung der Dielektrizitätskonstante, der Dispersion, der Absorption. Über Resultate in letzterer Hinsicht ist vor vier Jahren von Prof. Lecher auf der Versammlung in Hamburg referiert worden. Sodann habe ich ein Jahr später auf der Kasseler Versammlung einige Meßapparate demonstriert, nämlich einerseits einen Periodenmesser, bei dem durch variable Selbstinduktion Resonanz hergestellt wird²⁾; andererseits zeigte ich einige Veränderungen an dem von mir konstruierten Apparate zur Messung der Dielektrizitätskonstante und elektrischen Absorption kleiner Substanzmengen.³⁾ Durch Speisung der Funkenstrecke mit einem kleinen Teslatransformator erhält man viel intensivere

1) Zusatz: Das Fragment ist ein vor mehreren Monaten niedergeschriebener Entwurf; es ist nicht gewiß, ob er in allen Punkten Drudes letzte Auffassungen in abgeschlossener Form darstellt. Doch dürfte er zum mindesten als Übersicht über seine Arbeiten und Resultate auf dem Gebiete elektrischer Schwingungen von großem Werte sein.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 611. 1902.

3) P. Drude, Ann. d. Phys. 8. p. 336. 1902; Zeitschr. f. physik. Chem. 40. p. 635. 1905.

und gleichmäßigere gute Wirkungen, als wenn man die aktive Funkenstrecke durch einen Induktor direkt speist, weil bei kurzen Wellen es dann auf seine speziellen Eigenschaften ankommt, ob gute aktive Funken entstehen.

Ferner kann man noch präzisere Resultate erhalten, wenn man die bei diesem Apparate von mir ursprünglich angewandte elektrische Koppelung zwischen Erregersystem und Resonanzmeßsystem ersetzt durch magnetische Koppelung, wie sie bei den Messungen von W. Schmidt¹⁾ über Dielektrizitätskonstanten von Kristallen angewandt ist. Aus den von W. Schmidt erhaltenen Resultaten möchte ich hervorheben, daß bei den chemischen Elementen die Maxwellsche Beziehung $\epsilon = n^2$ allgemein erfüllt zu sein scheint, oder daß wenigstens die Differenz zwischen beiden Zahlen verhältnismäßig klein ist, daß also bei chemischen Elementen ultrarote Absorptionsgebiete nicht vorhanden sind oder wenigstens keinen merkbaren Einfluß auf den Dispensionsverlauf haben. Aber die Untersuchung muß sowohl in optischer, wie in elektrischer Hinsicht noch bei mehr Substanzen angestellt bez. wiederholt werden, bevor man dies als ein universelles Gesetz aussprechen kann.

Mit diesem von W. Schmidt benutzten Apparate hat dann E. Kohl Messungen über die Dielektrizitätskonstanten fester Salze angestellt, um zu prüfen, ob sich dieselbe additiv aus der chemischen Zusammensetzung berechnen ließe. Dies ist indessen nicht der Fall. Die Resultate sind noch nicht publiziert.

Die Arbeit²⁾, die ich zur Ermittlung der Eigenperioden von Drahtspulen angestellt habe, befolgte zunächst den Zweck, die *Konstruktion von Teslatransformatoren* zu ermöglichen durch Vorausberechnung, d. h. ohne daß man lediglich auf Ausprobieren der richtigen Teslaspule oder Primärkapazität angewiesen ist. Die Methode ist dabei die, daß die Spule magnetisch sehr lose gekoppelt wird mit einem Primärkreis, dessen Kapazität mikrometrisch variabel ist, und der auf Wellenlängen geeicht ist. Der Primärkreis wird auf Resonanz mit der Spule eingestellt, was an dem maximalen Leuchten einer in

1) W. Schmidt, Ann. d. Phys. 9. p. 923. 1902; 11. p. 114. 1903.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 293, 590. 1902.

der Nähe des Spulenendes aufgestellten Warburgröhre erkannt wurde. Ich habe dort Tabellen und Kurven gegeben, aus denen man die Eigenwellenlänge der Spule aus ihren Dimensionen und ihrer Wickelungsart ablesen kann. Auch die Oberschwingungen einer Spule habe ich gemessen und konstatiert, daß sie nicht harmonisch zur Grundschiwingung sind. Der Grund hierfür liegt offenbar darin, daß die einzelnen Abteilungen einer Oberschwingung einer Spule gegenseitig magnetisch gekoppelt sind. — Bei dieser Arbeit habe ich auch gefunden, daß bei kurzen Solenoiden die Stefansche Formel zur Berechnung ihrer Selbstinduktion versagt und habe dann auf Grund meiner Messungen mit schnellen Schwingungen (die Selbstinduktion L wurde aus der Formel $\lambda = 2\pi\sqrt{LC}$ gefunden bei gemessenem λ und C , wo λ die Wellenlänge, C Kapazität des Resonanzkreises bedeutet) eine korrigierte Formel dafür aufgestellt. Später hat Strasser¹⁾ eine Formel dafür theoretisch aufgestellt und sie experimentell bei langsamen Schwingungen (Induktorium und Telephon) verifiziert. Seine Formel ergibt, wenn man sie auf die von mir benutzten Solenoide anwendet, sehr gute Übereinstimmung mit meinen Messungen (bei kleineren Selbstinduktionen etwas über 1 Proz., bei größeren Selbstinduktionen unter 1 Proz. Abweichung), was beweist, daß man durch Resonanzmethode bei schnellen Schwingungen auch Selbstinduktionen (oder Kapazitäten) sehr exakt messen kann.

Wenn man nun auch durch die Kenntnis der Eigenwellenlänge der gewählten Teslaspule die Dimensionen und Kapazität des erregenden Primärkreises im voraus berechnen kann, so ist noch die Frage zu erledigen, bei welcher Dimensionierung der Teslaspule man beste Wirksamkeit derselben erhält, d. h. größte Potentialamplitude an ihren Enden. Die Antwort auf diese Frage²⁾ hängt etwas ab von dem Verhältnis v , in welchem der Radius des Primärkreises zum Radius der Teslaspule steht. Je kleiner dasselbe ist, um so kleiner ist das beste Verhältnis von Höhe h der Teslaspule zu ihrem Durchmesser $2r$, z. B. für $v=2$ ist das beste Verhältnis $h/2r=2,6$, für $v=1,25$ dagegen $h/2r=2,2$. In der zitierten Arbeit habe

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. 17. p. 763. 1905.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 16. p. 116. 1905.

ich Formeln angegeben, aus denen man die Dimensionen der Teslaspule auch aus der angewandten Primärkapazität und dem Radius des Primärkreises berechnen kann. Diese Resultate verschieben sich bedeutend, wenn der Teslatransformator nicht mit freien Spulenenden benutzt werden soll, sondern wenn diese zur Speisung einer Funkenstrecke dienen sollen. Falls diese kräftig ist, so müssen die Spulenenden noch merklichen Strom und nicht nur Spannung haben, d. h. die Enden der Teslaspule sind keine Stromknoten mehr, und ihre Schwingungsdauer muß, analog wie wenn man Kapazität an die Spulenenden legt, bedeutend vergrößert werden. Daher muß die Schwingungsdauer des Primärkreises wesentlich größer sein, als die Schwingungsdauer der Teslaspule mit freien, offenen Enden. So habe ich z. B. für diese Zwecke einen Transformator brauchbar gefunden, bei dem die Eigenwellenlänge der Teslaspule bei freien Enden 72 m betrug, während die des Primärkreises 114 m war. Praktisch wird man also so verfahren, daß man die Kapazität des Primärkreises, falls der Teslatransformator zur Funkenspeisung verwendet werden soll, mindestens doppelt so groß (höchstens vielleicht dreimal so groß) wählt, als wenn der Transformator an den offenen Enden möglichst hohes Potential entwickeln soll und Resonanz zwischen der Spule (mit offenen Enden) und dem Primärkreis besteht.

Das Maximumpotential am Teslapol bei Resonanz und freien Enden ist nach meiner Berechnung proportional zur dritten Wurzel aus dem Verhältnis der Primärkapazität C_1 zu der Ganghöhe g der Teslaspule. Letztere wird daher möglichst klein zu wählen sein, aber es ist sehr bald eine Grenze wegen sonst mangelnder Isolation gesetzt. Die Primärkapazität C_1 muß möglichst groß sein, daher die Selbstinduktion L_1 des Primärkreises, da $C_1 L_1$ durch die Eigenperiode der Spule bestimmt ist, möglichst klein. Der Primärkreis soll daher nur aus einer einzigen Windung bestehen. Praktisch kann man diese Forderung oft deshalb nicht erfüllen, weil dann, um Resonanz mit der Spule zu ermöglichen, oft eine so große Kapazität C_1 erforderlich ist, daß die zur Verfügung stehenden Induktoren zu schwach zur Speisung einer kräftigen Funkenstrecke sind. Zwar könnte man ja von vornherein die Dimensionierung der Teslaspule so klein wählen, daß man mit kleinem C_1

auskommt, sehr kleine Teslaspulen sind aber zu kapazitäts-empfindlich, d. h. lassen in ihrer Wirksamkeit zu stark nach, sobald die Spulenenden mit Kapazität verbunden werden. Daher ist es mehr zu empfehlen, die Spule nicht zu klein zu dimensionieren und zur Herstellung der Resonanz, wenn man sie mit einer Primärwindung praktisch nicht erreichen kann, mehrere (bis vier etwa) Primärwindungen zu verwenden. Die Wirksamkeit des Transformators läßt dadurch, da sie proportional zu $\sqrt[3]{C_1 : g}$ ist, nicht bedeutend nach, z. B. ist sie bei vier Primärwindungen etwas über die Hälfte nur vermindert.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Teslawirkung vom magnetischen Koppelungsgrad $k^1)$ zwischen Spule und Primärkreis habe ich theoretisch ein Maximum für $k = 0,6$ abgeleitet²⁾, jedoch ist bei nicht zu starken Dämpfungen die Steigerung der Wirkung von $k = 0,3$ bis $k = 0,6$ unbedeutend. Zenneck³⁾ hat experimentell je nach der Dämpfung eine geringe Zunahme oder Abnahme der Maximalamplitude im Intervall $k = 0,3$ bis $0,6$ gefunden. Die Differenz zwischen Beobachtung und Theorie erklärt sich vielleicht, wie Zenneck meint, dadurch, daß ich vorausgesetzt habe, daß die Dämpfung des Primärkreises während des ganzen Ablaufes der Schwingungen konstant und von der Koppelung unabhängig ist. Ersteres trifft nach einer Arbeit von Zenneck⁴⁾ nicht zu, letzteres ist noch nicht geprüft. Jedenfalls braucht man praktisch nicht über die Koppelung $k = 0,3$ hinauszugehen, wenn wenigstens die Summe des primären und sekundären Dämpfungsdekrementes nicht größer als $0,5$ ist. Diese Koppelung $k = 0,3$ wird etwa für das Verhältnis $v = r_1 : r = 1,7$ des Radius des Primärkreises zu dem der Teslaspule erreicht, falls das Verhältnis $k/2r$ der Spule etwa dem günstigsten Werte $2,2-2,6$ entspricht.

Die für den Teslatransformator gewonnenen Resultate

1) k ist durch die Gleichung $k = \frac{\lambda^2 - \lambda'^2}{\lambda^2 + \lambda'^2}$ definiert, wobei λ und λ'

die beiden im Teslatransformator bestehenden Wellenlängen sind, welche sich durch die magnetische Koppelung aus der einen gemeinsamen Wellenlänge des Primärkreises bez. der Spule gebildet haben.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 13. p. 544. 1904.

3) J. Zenneck, Physik. Zeitschr. 6. p. 199. 1905.

4) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 13. p. 822. 1904.

haben auch Bedeutung für die *drahtlose Telegraphie*, denn das Braunsche System der induktiven Erregung ist ein Teslatransformator, bei dem die Spule aber nicht frei endigt, sondern die Antenne bez. Gegenkapazität trägt. Das Resultat, daß man mit der Koppelung $k = 0,3$ bis $k = 0,6$ die kräftigsten Wirkungen erzielen wird, wird auch hier gelten. In der zitierten Arbeit¹⁾ habe ich auch Fälle betrachtet, bei denen ein lose gekoppelter Empfänger und ein stark gekoppelter Sender benutzt werden. Dann kann für letztere eine sehr starke Koppelung, die größer als $k = 0,6$ ist, günstig sein. Die Eigenperiode des Empfängers muß dann aber $\sqrt{2}$ mal so groß sein, als die Eigenperiode der beiden (ungekoppelten) Schwingungskreise des Senders.

Praktisch wird dieser Fall aber weniger von Bedeutung sein, als der, daß möglichst identisch gebaute Sender und Empfänger benutzt werden. Dann habe ich in jener Arbeit berechnet, daß die Intensität im Empfänger durch eine analoge Formel von den Abmessungen des Primärkreises des Senders abhängt, wie die Intensität des Sekundärkreises des Senders, d. h. das Problem, welches mit vier Schwingungskreisen zu rechnen hat, ist auf das einfachere nur zweier gekoppelter Kreise reduziert.

Wenn es sich darum handelt, möglichst scharfe Resonanz zwischen Sender und Empfänger zu erhalten, so muß nicht nur die Koppelung in beiden Apparaten lose sein, sondern man wählt dann auch im Empfänger zweckmäßiger einen auf den Integraleffekt ansprechenden Indikator, als einen auf Maximalamplitude reagierenden. Daher ist der Kohärer zweckmäßiger zu ersetzen durch Bolometer oder Thermoelement oder (vielleicht) Magnetdetektor.²⁾ Da letztere auf Strom und nicht auf Spannung ansprechen, so kann man dann auch völlige Identität im Bau des Senders und des Empfängers erreichen, und es braucht nicht, wie jetzt bei Anwendung des Kohärers, die im

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 13. p. 550. 1904.

2) Zusatz: Die Anführung des Magnetdetektors als eines eventuell integrierenden Instrumentes läßt vermuten, daß Drude Versuche plante, ihn zu einem solchen umzugestalten; in seiner bisherigen Form war er es nicht. Aus seinem Nachlaß lassen sich leider Versuche nach dieser Richtung nicht entnehmen.

Empfänger mit dem Kohärer verbundene Spule auf hohe Spannung zu transformieren, während der analoge Primärkreis auf große Stromstärke gebaut ist.

Die Messung der *Dämpfung eines Schwingungskreises*, eine für die Praxis der drahtlosen Telegraphie und für rein wissenschaftliche Zwecke sehr wichtige Aufgabe, ist nach Bjerknes¹⁾ durch Aufnahme einer Resonanzkurve möglich. Bjerknes betrachtet dabei wesentlich den Integraleffekt im Empfänger. Da die Methode direkt nur die Summe der Dekremente der beiden schwach miteinander gekoppelten Systeme liefert, so sind zur Ermittlung der einzelnen Dekremente noch Hilfsbeobachtungen nötig, z. B. Aufnahme der Resonanzkurve bei berechenbarer Vergrößerung des Dekrementes im Empfänger durch eingeschalteten Widerstand. In der zitierten Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß man die Dekremente einzeln auch dadurch erhalten könnte, daß man die Resonanzkurve des Integraleffektes kombiniert mit der Resonanzkurve des Maximaleffektes. Indes macht die Messung des letzteren bei schnellen Wechseln Schwierigkeiten, und daher ist dieser Weg weniger bequem und exakt, als wenn man nur den Integraleffekt benutzt. Falls man als Empfangskreis einen nahezu geschlossenen Kondensatorkreis benutzt, so kann man sein Dekrement aus seinem Widerstand³⁾ und seinen Dimensionen berechnen, da keine Strahlungsdämpfung besteht. Daher ergibt sich denn aus der Resonanzkurve die Dämpfung des Erregerkreises allein. Auf diesem Wege habe ich die Dekremente bei mannigfach variierten Erregerkreisen mit Funkenstrecken gemessen.⁴⁾ Da dieselben nahezu geschlossen waren, so wird das Dekrement praktisch nur durch die Funkenstrecke herbeigeführt. Es ergab sich, daß es für jeden Kondensatorkreis einen gewissen Bereich von Funkenlängen gibt, welcher minimales Dekrement ergibt, das kaum merklich von der Funkenlänge abhängt und das bei allen Schwingungskreisen auch bei sehr verschiedener Kapazität

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 85. 1891; 55. p. 121. 1895.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 13. p. 533. 1904.

3) Dabei sind auch die Rayleighschen Formeln eventuell zu berücksichtigen, nach denen der Widerstand für schnelle Schwingungen wesentlich höher sein kann, als für konstanten Strom.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709. 1904.

und Selbstinduktion annähernd auf denselben Wert gebracht werden kann (etwa 0,05—0,08 bei Zinkfunken, falls der Kondensator keine Hysteresis oder Büschelentladungen hat).¹⁾ Wesentlich ist dabei, daß die Speiseleitungen der Funkenstrecke möglichst nahe an die Funken selbst herangedrückt werden, sonst wird das Dekrement größer, weil dann die Schwingungen auch auf die Speiseleitungen übergehen. Der Integraleffekt hängt von der Funkenlänge viel mehr ab, als das Dekrement, weil mit der Funkenlänge zugleich die Anzahl der Partialentladungen variiert. Da diese mit Verkleinerung der Funken zunimmt, so erhält man größte Integraleffekte bei verhältnismäßig kleinen Funkenstrecken.

Die Ermittlung des Dekrements aus der Resonanzkurve nimmt Bjerknes durch eine geometrische Konstruktion vor. Ich benutze²⁾, ebenso wie Zenneck³⁾, eine Formel, die viel bequemer und schneller zum Ziele führt. Sie lautet:

$$(1) \quad \gamma_1 + \gamma_2 = \pi \frac{\delta a_m}{a_m} \sqrt{\frac{J}{J_m - J}},$$

darin sind γ_1 und γ_2 die Dekremente der beiden Schwingungskreise, J_m ist der im Resonanzfalle (Einstellung a_m) gemessene Integraleffekt, J der nach der Verschiebung δa_m beobachtete. Ich erwähne das hier, weil diese Formel bei den jetzt von vielen Beobachtern vorgenommenen Dämpfungsmessungen benutzt werden wird.

Nach der genannten Methode habe ich von Hrn. Noda⁴⁾ die Funkendämpfung untersuchen lassen für den Fall, daß ein Kondensator dem Funken parallel geschaltet wurde durch Zuleitungen, welche so nahe an die Funkenstrecke herangerückt waren, daß dieser Zusatzkondensatorkreis nur minimal galvanisch gekoppelt war mit dem eigentlichen Primärkondensatorkreis,

1) Ähnliche Resultate hat auch G. Rempp, Ann. d. Phys. 17. p. 627. 1905 erhalten. Seine Methode war ganz ähnlich der meinigen, nur hat er das Dekrement des Empfangskreises nicht berechnet, sondern nach Bjerknes' Methode mehrere Resonanzkurven mit Zusatzwiderständen aufgenommen.

2) P. Prude, Ann. d. Phys. 15. p. 716. 1904, Formel (7).

3) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie p. 595, Formel (7), Stuttgart 1905.

4) P. Noda, Ann. d. Phys. 19. p. 715. 1906.

dessen Periode also durch den Zusatzkreis nicht beeinflußt werden sollte. Noda hat eine zum Teil sehr starke Verkleinerung des Dekrementes durch den Zusatzkreis erhalten, jedoch bedürfen seine Resultate noch weiterer Bestätigung.

Ferner lasse ich jetzt den Einfluß der Temperatur auf die Funkendämpfung untersuchen.

In Zusammenhang hiermit steht auch eine noch nicht abgeschlossene Arbeit, die ich über die Strahlungsdämpfung geradliniger Erreger habe ausführen lassen:

Ein geschlossener Kondensatorkreis mit meßbar variabler Kapazität induziert in loser Koppelung α) einen geschlossenen Sekundärkreis, β) einen geradlinigen Sekundärkreis. In beiden Fällen wird der Integraleffekt im Sekundärkreis durch ein Thermoelement beobachtet und eine Resonanzkurve durch Variation des Primärkondensators aufgenommen. Die Beobachtung α) mit geschlossenem Sekundärkreis dient dazu, um die Funkendämpfung des Primärkreises zu eliminieren. Es hat sich herausgestellt, daß die Strahlungsdämpfung durch metallische Leitungen an den Zimmerwänden stark beeinflußt zu werden scheint und im allgemeinen kleiner wird, so daß eine einwandfreie Messung und ein Vergleich mit Abrahams Formeln wohl nur bei Versuchen im Freien möglich ist. Schon früher hat Kiebitz¹⁾ festgestellt, daß das Dekrement eines geradlinigen Erregers im Zimmer kleiner als der theoretische Wert ist. Immerhin kann man durch Experimente im Zimmer finden, in welcher Weise die Annäherung von Leitern die Strahlungsdämpfung beeinflußt. Genauere Details der Resultate kann ich leider noch nicht angeben.

Bei den gekoppelten Systemen der drahtlosen Telegraphie ist das eine Schwingungssystem eine Spule mit Antenne und balancierender Gegenkapazität. Um die Vorausberechnung der Abstimmung dieser Systeme mit dem Kondensatorkreis sowie zwischen Sender und Empfänger zu ermöglichen, habe ich auf Grund systematischer Versuche eine Formel dafür aufgestellt.²⁾ Bezeichnet man nämlich die Antennenlänge mit l , die Eigenwellenlänge der Spule mit λ_0 , die Wellenlänge des ganzen

1) F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 5. p. 897. 1901.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 11. p. 957. 1903.

Systems (Spule und Antenne) mit λ , so berechnet sich für eine Spule mit zwei gleichen Antennen der Länge l oder mit einer Antenne und äquivalenter Gegenkapazität die Eigenwellenlänge λ des Systems aus der Gleichung:

$$(2) \quad \cotg \frac{\pi}{2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} \operatorname{tg} 2\pi \frac{l}{\lambda} = \beta,$$

wobei β ein Koeffizient ist, welcher von der Windungszahl n der Spule, der Spulenhöhe h , dem Spulendurchmesser $2r$, dem Radius ϱ des Antennendrahtes nach der Relation abhängt.

$$(3) \quad \beta = \log l / \varrho \cdot \frac{f}{n} \sqrt{h/2r} \cdot \varphi (h/2r).$$

f ist dabei eine für die Spule charakteristische Konstante, die gleich ist dem Verhältnis der halben Eigenwellenlänge $\frac{1}{2} \lambda_0$ der freien Spule zu der Spulendrahtlänge l' :

$$(4) \quad f = \frac{1}{2} \lambda_0 : l'.$$

φ ist ein nur wesentlich von $h/2r$ abhängiger Koeffizient, für den ich in der zitierten Arbeit (p. 977, 978) eine graphische Darstellung bez. eine Tabelle gegeben habe; φ kann von 1,7 (bei $h/2r = 0,3$) bis etwa 3 (bei $h/2r = 4$) schwanken. Für f habe ich in einer früheren Arbeit¹⁾ Tabellen zur Berechnung aus den Spulendimensionen gegeben. Aus der Dimensionierung des Systems ist also φ , f und daher nach (4) auch λ_0 , an Hand der ermittelten Tabellen zu entnehmen und daher die Eigenwellenlänge λ des Systems aus (2) und (3) zu berechnen.

Die Flächengröße S einer Metallplatte, welche einer Antenne der Länge l , des Radius ϱ das elektrische Gleichgewicht hält, ist nach meinen Versuchen aus der Formel zu berechnen:

$$(5) \quad \sqrt{S} = \frac{0,608}{\log l / \varrho} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \operatorname{tg} 2\pi \frac{l}{\lambda}.$$

Da die Antennen nicht aus nur einem Draht bestehen, so untersuchte ich auch die Wirkung der Vielfachantennen, die aus mehreren parallelgeschalteten Drähten bestehen, und fand:

Eine Vielfachantenne wirkt wie eine Einfachantenne aus einem Drahte, dessen Radius (bei wenig Drähten der Vielfachantenne) gleich ist dem Radius bez. dem Durchmesser (bei viel

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 322, 323. 1902.

Drähten der Vielfachantenne) des für die ganze Länge geltenden, von den Antennendrähten umspannten mittleren Querschnittes (indem derselbe als Kreis berechnet ist).

Wenn $l:\lambda_0$ groß gegen 1 ist, so ergibt (2):

$$(6) \quad \frac{1}{2}\lambda = 2l + \frac{\frac{1}{2}\lambda_0}{\beta}.$$

Daß $\lambda = 4l$ sein muß, falls die Spulendimensionen sehr klein werden oder die Spule ganz fortbleibt, folgt ja leicht aus der Überlegung und annähernd auch aus der Erfahrung. Da man bisher bei der drahtlosen Telegraphie die Spulendimensionen wohl immer verhältnismäßig klein gegenüber der Antennenlänge gewählt hat, so ist wohl die Meinung ausgesprochen¹⁾, daß man in der Praxis stets mit der viel einfacheren Formel

$$(7) \quad \frac{1}{2}\lambda = 2l \quad \text{bez.} \quad \frac{1}{2}\lambda = 2l + l',$$

wobei l' die Spulendrahtlänge bezeichnet, auskommt, anstatt mit der komplizierteren (6) oder gar (2). Dem gegenüber möchte ich aber betonen, daß mir Versuche gezeigt haben, daß man, besonders wenn man die Antennenlänge als gegeben vorschreibt, viel kräftigere Wirkungen erhält bei Einschaltung von Spulen mit nicht unbeträchtlicher Eigenwellenlänge λ_0 .

Auch ist es unter Umständen wünschenswert, durch Variation der eingeschalteten Spulen die Eigenwellenlänge λ des ganzen Systems zu verändern. Für beide Fälle müssen dann zur Vorausberechnung die mitgeteilten Formeln herangezogen werden, während die einfachere Formel $\frac{1}{2}\lambda = 2l + l'$ eine zu schlechte Annäherung ergibt. So ist z. B. für eine Spule der Länge $l' = 128$ cm, deren halbe freie Eigenwellenlänge $\frac{1}{2}\lambda_0$ 368 cm betrug (daher ist $f = 2,87$; es war $n = 4$, $h/2r = 0,066$), bei zwei angehängten Antennen der Länge $l = 100$ cm (und der Dicke $2\rho = 1$ mm) von mir gefunden $\frac{1}{2}\lambda = 532$ cm [was sich auch aus den Formeln (2) und (3) berechnet], während Formel (7) den Wert $\frac{1}{2}\lambda = 200 + 128 = 328$ cm ergeben würde. Daher ist Formel (7) nicht brauchbar.

Wenn $l:\lambda_0$ klein gegen 1 ist, so ergibt (2):

$$(6') \quad \frac{1}{2}\lambda = \frac{1}{2}\lambda_0 + \frac{2l}{\beta}.$$

1) J. Zenneck, Physik. Zeitschr. 6. p. 197. 1905.

Diese Formel ist z. B. zu verwenden, wenn man die Änderung der Wellenlänge einer Teslaspule durch angehängte Enddrähte berechnen will, wie sie ja bei manchen Tesla-versuchen benutzt werden. Da nach (3) β umgekehrt proportional zu n ist, und da n bei Teslaspulen groß ist, so wird nach (6') die Eigenwellenlänge auch durch kurze Drahtstücke l so bedeutend vergrößert, daß die Teslawirkung schlecht ist, falls man nicht bei dem Versuch die Primärkapazität wesentlich größer wählt, als der Resonanz mit der freien Teslaspule entspricht.

Zusatz: Hier bricht das Fragment ab. Aus Aufzeichnungen ist zu ersehen, daß Drude weiterhin Mitteilungen machen wollte über Beobachtungen, die er noch in Gießen angestellt hat; sie sind zum Teil noch nicht publiziert und haben ergeben, „daß bei der drahtlosen Telegraphie die Spule ziemlich groß im Vergleich zur Antenne (d. h. viele Windungen) sein muß, falls beste Wirkung erzielt werden soll“. Diese Beobachtungen wurden ausgeführt an Systemen von gleicher Schwingungsdauer, die bestanden aus gleichen Antennen (Länge 100 cm, bei einer Beobachtungsreihe 300 cm), aber Spulen verschiedener Windungszahl (1—6). Erregt wurden diese Systeme durch denselben Primärkreis.

Weiterhin wollte Drude berichten über Versuche, die er in Berlin angestellt hat und welche die Beeinflussung der Formeln durch benachbarte Drähte und Platten zum Gegenstand hatten, sowie den Einfluß der Erde auf die Gegenkapazität bei den Versuchen von Sachs.¹⁾ Diese Beobachtungen werden jetzt auf Grund des Beobachtungsjournals von Hrn. Sachs veröffentlicht.²⁾ Ihr Ergebnis ist, „daß die Resultate von Sachs nicht merklich dadurch gestört werden, daß, falls die Gegenplatte verschiedene Höhe über dem Erdboden hat, die Resonanz eine andere ist; denn sie ist davon nahezu unabhängig; Einfluß der Erde auf die Resonanz war erst vorhanden, falls die Platte näher als 50 cm an die Erde kam“.

Zum Schluß sollten die von Schülern Drudes angeführten Beobachtungen über die Wirkungsweise des Kohärers

1) J. Sachs, Ann. d. Phys. 18. p. 348. 1905.

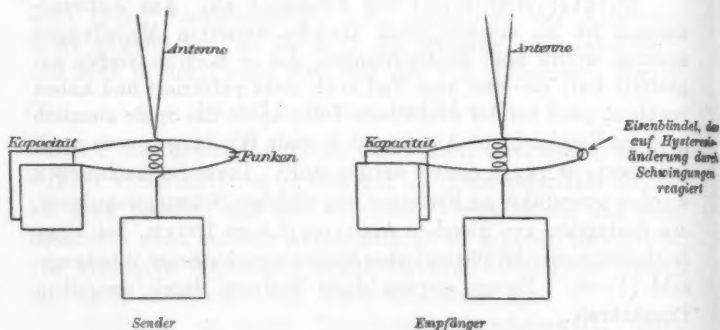
2) P. Drude, Ann. d. Phys. 21. p. 123. 1906.

und seine Verwendbarkeit für Resonanzversuche besprochen werden.

Das Gesamtergebnis seiner Forschungen über drahtlose Telegraphie hat Drude wörtlich folgendermaßen formuliert:

„Als bestes System für drahtlose Telegraphie halte ich:

1. Magnetische Koppelung.
2. Völlige Identität von Sender und Empfänger.
3. Als Empfänger muß ein Eisenbündel (als Magnetdetektor) gelegt werden um die eine Drahtwindung, die zur Kapazität führt.



Das Eisenbündel muß auf Integraleffekt ansprechen; so kann man am ehesten scharfe Abstimmung zwischen Sender und Empfänger erhalten.

(Eingegangen 8. Oktober 1906.)

9. *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers;*
von G. van Dijk.

In einem in Band 20. p. 429. 1906 dieser Annalen vorkommenden Berichte meint Guthe, es habe sich in meiner Arbeit: „Das elektrochemische Äquivalent des Silbers“¹⁾ bei der Besprechung seiner Resultate ein Mißverständnis eingeschlichen. Mit Hinsicht hierauf scheint es mir erwünscht, in einer kurzen Notiz die Sache etwas ausführlicher auseinanderzusetzen.

Ich habe bei der Besprechung von Guthes Versuchen mitgeteilt, daß bei verschiedenen Bestimmungen, bei denen dieselbe Ladung durch das Voltameter gegangen ist, die Niederschläge im Zellvoltameter („Voltameter von Richards“) sehr gut miteinander übereinstimmen, solange die Stromstärke gleich oder größer ist als 0,5 Amp. Für Ströme von 0,2 Amp. sind die Niederschläge viel größer, was Guthe dem Umstande zuschreibt, daß bei seinen Versuchen während der langen Stromdauer ein Teil der Anodenflüssigkeit durch die Zelle hindurchdiffundiert ist, eine Erklärung, mit der ich vollkommen einverstanden bin. Es ist nun ohne weiteres klar, daß der Unterschied zwischen dem Filtrierpapiervoltameter, wo die Anodenlösung, welche bekanntlich eine Vermehrung des Niederschlages verursacht, frei an die Kathode kommen kann, und dem Zellvoltameter, bei dem die Anodenlösung zurückgehalten wird, sich verringert, wenn in letzterem Voltameter die Anodenflüssigkeit nur zum Teil zurückgehalten wird, zum Teil aber durch die Zelle hindurchdiffundiert und an die Kathode gelangt. In Tab. IX p. 276 meiner Arbeit habe ich Guthes vergleichende Bestimmungen zwischen dem Zell- und dem Filtrierpapiervoltameter vereint. Aus der letzten Reihe dieser Tabelle (man ersieht, daß es nicht nötig ist, die absoluten Werte der Niederschläge zu kennen, sondern nur deren

1) G. van Dijk, Ann. d. Phys. 19. p. 249. 1906.

Differenzen) geht hervor, daß der prozentische Unterschied der Niederschläge nicht, wie man erwarten könnte, bei den schwachen, lange dauernden Strömen kleiner ist als bei den kurz dauernden, stärkeren Strömen, sondern im Gegenteil größer. Diese Tatsache kann schwerlich anders erklärt werden als dadurch, daß die Abweichung des Filtrierpapiervoltameters vom normalen Fall (dem Fall, daß nur Ag-Ionen am Stromtransport beteiligt sind, und keine Nebenreaktionen an der Kathode auftreten) viel größer ist bei sehr langer Stromdauer als bei kurzer Dauer. Bei meinen diesbezüglichen Versuchen fand ich in der Tat bei langer Stromdauer einen viel größeren Unterschied zwischen dem Zell- und dem Filtrierpapiervoltameter als bei meinen früheren Versuchen, wo die Stromdauer viel kürzer war (vgl. Tab. X p. 277).

In meiner oben zitierten Arbeit habe ich mich folgendermaßen ausgedrückt:

„Auf Grund dieser Tatsache (i. e. das Hindurchdiffundieren der Anodenflüssigkeit durch die Zelle) würde man erwarten, daß der Unterschied zwischen dem „Voltameter von Richards“ (Zellvoltameter) und dem „gewöhnlichen Voltameter“ oder dem „Voltameter von Leduc“ (Filtrierpapiervoltameter) kleiner wird bei längerer Stromdauer. Aus Tab. IX, die der Arbeit von Guthe entnommen ist, ergibt sich jedoch das Gegenteil, der Unterschied ist größer bei den schwachen, lange dauernden, als bei den starken, kurz dauernden Strömen. Es scheint also, daß bei längerer Stromdauer die Abweichung des Filtrierpapiervoltameters größer ist.“

Guthe meint nun, es habe sich bei meiner Besprechung seiner Resultate ein Mißverständnis eingeschlichen, und schreibt: „Es kann nicht aus dieser Tabelle (i. e. Tab. IX) geschlossen werden, daß mit kleineren Stromstärken und längerer Dauer der Elektrolyse kleinere Silbermengen erhalten seien als mit größeren Stromstärken von kürzerer Dauer; und noch viel weniger, daß ich selbst diesen Trugschluß gezogen hätte.“

Ich bin vollkommen derselben Meinung als Guthe, daß obige Folgerung ein Trugschluß ist, doch ich habe diese Folgerung nicht gemacht; ich habe aus Guthes Versuchen keinen anderen Schluß gezogen als den oben von mir zitierten, und dies ist ja etwas ganz anderes.

Es scheint, als ob Guthe meine, daß ich den großen Unterschied zwischen dem Zell- und dem Filtrierpapiervoltmeter bei langer Stromdauer einem kleineren Niederschlag im Zellvoltmeter zuschreibe; dies ist keineswegs der Fall, die Ursache liegt im Filtrierpapiervoltmeter, der bei sehr langer Stromdauer für die gleiche Elektrizitätsmenge einen größeren Niederschlag gibt als bei kurzer Dauer.

Aus den Versuchen von Guthe und den meinigen geht hervor, daß die Dauer der Elektrolyse von Einfluß ist auf die Größe der Abweichung des Filtrierpapiervoltmeters. Weil bei den meisten Äquivalentsbestimmungen die Versuchsdauer kurz ist, sollten für die Ableitung der an die bei diesen Bestimmungen gefundenen Werten anzubringenden Korrekturen, die bei sehr langer Stromdauer zwischen dem Zell- und dem Filtrierpapiervoltmeter gefundenen Unterschiede ausgeschlossen werden. Richards c. s. und Guthe haben diesem Umstande keine Beachtung geschenkt, dies ist eine der Ursachen — auch die anderen Ursachen habe ich in meiner Arbeit ausführlich mitgeteilt —, daß die von Richards c. s. und von Guthe für das wahre Äquivalent abgeleiteten Werte kleiner sind als die meinigen.

Was die Äquivalentsbestimmung von Kunst und mir betrifft, so ist der von Guthe reduzierte Wert in der Tat zu klein. Guthe hat für unsere Bestimmung den Wert 0,011178 (C.G.S.) abgeleitet.¹⁾ Aus unseren eigenen Versuchen jedoch, bei denen die bei unserer Äquivalentsbestimmung benutzten Voltmeter unter Innehaltung derselben Bedingungen wie bei jener Bestimmung mit dem Zellvoltmeter verglichen wurden, ergab sich:

$$a = 0,011180 \text{ (C.G.S.)},$$

welche Zahl demnach den aus unserer Bestimmung folgenden Wert des wahren elektrochemischen Äquivalents darstellt.

Groningen, Physik. Institut der Universität.

1) K. E. Guthe, Bulletin Nr. 3. Bureau of Standards p. 363. 1905.

(Eingegangen 30. Oktober 1906.)

10. *Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft;*
von J. Schniederjost.

Unter der gleichen Überschrift veröffentlicht Hr. B. Walter in diesen Annalen¹⁾ eine Notiz über das Spektrum, das er erhielt, wenn er einen elektrischen Hochspannungslichtbogen mit dem Quarzspektrographen untersuchte. Es sei gestattet darauf hinzuweisen, daß ich bereits 1904 auf Anregung und mit Unterstützung des Hrn. Prof. Dr. Dorn im Physikalischen Institut der Universität Halle entsprechende Untersuchungen angestellt und das Resultat an der unten genannten Stelle veröffentlicht habe.²⁾ Dort sind die Teile des auftretenden Spektrums genauer gesondert, sie kommen zum Teil dem Wasserdampf zu, dann der zweiten Gruppe der positiven Luftbanden, besonders aber erscheint von letzteren die dritte Gruppe. Von dieser gibt Hr. B. Walter einige vorläufige Messungen der Kanten. Die Banden sind von mir genau gemessen und beschrieben.³⁾ In der zuerstgenannten Notiz habe ich auch durch Hinweis auf die Spektralerscheinungen in Geisslerröhren schon gezeigt, daß diese dritte Gruppe einer Stickstoff-Sauerstoffverbindung angehört.

Attendorn, den 13. Oktober 1906.

1) B. Walter, Ann. d. Phys. 19. p. 874. 1906.

2) J. Schniederjost, Physik. Zeitschr. 5. p. 390. 1904.

3) J. Schniederjost, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 2. p. 265 ff. 1904.

(Eingegangen 15. Oktober 1906.)

r
-
it
if
-
t
t
t
t
r
a
e
e